



BAM

Bundesanstalt für
Materialforschung
und -prüfung

Katrin Rübner
Thomas Fritz
Frank Jacobs

**Ringversuch zur
Quecksilberporosimetrie
an Zementmörtel**

250

Forschungsbericht



Die Aufgaben
der Bundesanstalt
stehen unter der Leitlinie:

Sicherheit und Zuverlässigkeit in Chemie- und Materialtechnik

Die Aufgaben

Die BAM hat gemäß ihrem Gründungserlaß die Zweckbestimmung, die Entwicklung der deutschen Wirtschaft zu fördern. Sie ist im Aufgabenverbund „Material – Chemie – Umwelt – Sicherheit“ zuständig für:

- Hoheitliche Funktionen zur öffentlichen technischen Sicherheit, insbesondere im Gefahrstoff- und Gefahrgutrechtsbereich;
- Mitarbeit bei der Entwicklung entsprechender gesetzlicher Regelungen, z.B. bei der Festlegung von Sicherheitsstandards und Grenzwerten;
- Beratung der Bundesregierung, der Wirtschaft sowie der nationalen und internationalen Organisationen im Bereich der Materialtechnik und Chemie;
- Entwicklung und Bereitstellung von Referenzmaterialien und -verfahren, insbesondere der analytischen Chemie und der Prüftechnik;
- Unterstützung der Normung und anderer technischer Regeln für die Beurteilung von Stoffen, Materialien, Konstruktionen und Verfahren im Hinblick auf die Schadensfrüherkennung bzw. -vermeidung, den Umweltschutz und den Erhalt volkswirtschaftlicher Werte.

Die Tätigkeitsbereiche

Das Tätigkeitsspektrum der BAM umfaßt die sich ergänzenden und aufeinander bezogenen Tätigkeiten:

- Forschung und Entwicklung
- Prüfung, Analyse und Zulassung
- Beratung und Information.

Die nationale und internationale Zusammenarbeit

Die Aufgaben der BAM für Technik, Wissenschaft, Wirtschaft und Gesellschaft erfordern eine interdisziplinäre Zusammenarbeit. Insofern arbeitet die Bundesanstalt mit Technologieinstitutionen des In- und Auslandes, insbesondere den nationalen Schwesterinstitutionen, eng zusammen. Sie berät Bundesministerien, Wirtschaftsverbände, Industrieunternehmen sowie Verbraucherorganisationen und unterstützt mit Fachgutachten Verwaltungsbehörden sowie Gerichte. Daneben ist sie in die internationale technische Zusammenarbeit eingebunden und im Bereich „Meßwesen – Normung – Prüftechnik – Qualitätssicherung“ (MNPQ) als nationale Institution für die Prüftechnik zuständig. Die Mitarbeiter der Bundesanstalt wirken in zahlreichen Fachgremien, gesetzlichen Körperschaften und normensetzenden Institutionen an der Aufstellung von technischen Regeln und Sicherheitsbestimmungen mit und vertreten die Bundesrepublik in nationalen und supranationalen Einrichtungen.

Der Status

Die BAM ist als technisch-wissenschaftliche Bundesoberbehörde im Geschäftsbereich des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie Nachfolgeinstitution des 1871 gegründeten Staatlichen Materialprüfungsamtes sowie der 1920 gebildeten Chemisch-Technischen Reichsanstalt (CTR). Sie hat dementsprechend die Funktion einer materialtechnischen und chemisch-technischen Bundesanstalt. In ihr sind etwa 1700 Mitarbeiter, darunter mehr als 800 Wissenschaftler und Ingenieure, auf dem Stammgelände in Berlin-Lichterfelde sowie auf den Zweiggeländen in Berlin-Steglitz und Berlin-Adlershof tätig.

Dr. rer. nat. Katrin Rübner

Dipl.-Math. Thomas Fritz

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin

Dr. sc. techn. Frank Jacobs

Technische Forschung und Beratung für Zement und Beton
Wildegg, Schweiz

Ringversuch zur Quecksilberporosimetrie an Zementmörtel

Forschungsbericht 250

Berlin, November 2001

Impressum

Forschungsbericht 250
Ringversuch zur Quecksilberporosimetrie an Zementmörtel
November 2001

Herausgegeben von
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Unter den Eichen 87
D-12205 Berlin
Postanschrift: D-12200 Berlin
Telefon +49(0)30-81 04-0
Telefax +49(0)30-8 11 20 29
E-Mail: info@bam.de
Internet: <http://www.bam.de>

Copyright © 2001 by Bundesanstalt für
Materialforschung und -prüfung (BAM)

Herstellung und Verlag:
Wirtschaftsverlag NW
Verlag für neue Wissenschaft GmbH
Bürgermeister-Smidt-Str. 74-76
D-27568 Bremerhaven
Postfach 10 11 10
D-27511 Bremerhaven
Telefon (04 71) 9 45 44-0
Telefax (04 71) 9 45 44 77/88

Umschlag: Lutz Mittenzwei
Layout: BAM, Referat G.1 und Z.03

ISSN 0938-5533
ISBN 3-89701-656-7

Zusammenfassung

Zur Ermittlung der Präzision des Messverfahrens Quecksilberporosimetrie für die Materialklasse Zementmörtel dienten Ringversuche mit 32 Laboratorien. Sechs unterschiedlich präparierte Proben eines Portlandzementmörtels (CEM I 42,5, Sand mit 4 mm Größtkorn, Wasser/Zement-Wert 0,44) wurden untersucht. Das waren 10 mm Bohrkern- und 3–8 mm Granulatproben, die bei 105 °C, im Vakuum bzw. individuell im Messlabor getrocknet wurden. Jedes Labor führte je Probe vier Quecksilberintrusionsmessungen nach DIN 66133 durch und bestimmte die Rohdichte pyknometrisch mit Quecksilber. Für das Gesamtporenvolumen bei 2000 bar, den Median und die Rohdichte erfolgte die statistische Auswertung nach ISO 5725. Dabei wurden die Mittelwerte mit ihren Wiederhol-, Zwischenlabor- und Vergleichstreuungen bestimmt. Um den Gesamtverlauf der Druck-Volumen-Kurve bewerten zu können, wurden Gesamtmittelwertkurven mit Streubändern berechnet. Alle Ergebnisse werden von der Art und Weise der Trocknung und der Zerkleinerung der Proben signifikant beeinflusst. Die Verfahrenspräzision ist mit Wiederholstreuungen von 2 bis 4 mm³/g (5–11 % bzgl. des Gesamtmittelwertes) für das Gesamtporenvolumen, 1 bis 3 nm (3–15 %) für den Median und 0,02 bis 0,03 g/cm³ (1 %) für die Rohdichte und den jeweiligen Vergleichstreuungen von 4 bis 8 mm³/g (8–24 %), 3 bis 8 nm (8–27 %) und 0,03 bis 0,04 g/cm³ (1–2 %) als gut einzuschätzen. Die Vergleichstreuungen haben mehrheitlich einen anderthalb- bis zweifachen Wert der Wiederholstreuungen. Das ist ein deutlicher Hinweis, dass die Streukomponente der Inhomogenität des Materials in die Präzision eingeht. Die Messungen haben die kleinsten Streuungen bei Proben mit geringem Restwassergehalt (≤ 1 %), bei einem Granulat und für Einwaagen größer 5 g. Aus den ermittelten Streuungen können für Einzelmessungen an Mörteln vergleichbarer Zusammensetzung Ergebnisunsicherheiten berechnet werden. Es wird empfohlen, Ergebnisse verschiedener Labore nur von Messungen an Proben gleicher Geometrie, die möglichst gut bzw. mit einem einheitlichen Verfahren getrocknet wurden, zu vergleichen.

Abstract

Interlaboratory testing of mercury porosimetry on cementitious mortar

The precision of the measuring method mercury porosimetry on the material class cementitious mortar was determined by interlaboratory tests with 32 participants. Six different samples of a portland cement mortar (CEM I 42.5, sand with a maximum particle size of 4 mm, water/cement ratio 0.44) were tested. They had been prepared as 10 mm cylinders and 3–8 mm granules. Each sample had been dried at 105 °C, under vacuum, or in the test laboratories by their individual techniques, respectively. For each sample each laboratory ran four mercury intrusion measurements according to DIN 66 133 and measured the bulk density pycnometrically by mercury. The numerical characteristics total pore volume at 2000 bar, median, and bulk density were statistically evaluated according to ISO 5725. The total mean, the repeat standard deviation, the between laboratory standard deviation, and the reproduce standard deviation were determined. Additionally, the complete pressure/volume curve was evaluated by calculating of total average curves and their standard deviations. All results are significantly influenced by the sample geometry and the drying technique. The repeat standard deviations are 2–4 mm³/g (5–11 % according to the total mean) for the total pore volume, 1–3 nm (3–15 %) for the median, and 0.02–0.03 g/cm³ (1 %) for the bulk density. The corresponding reproduce standard deviations are 4–8 mm³/g (8–24 %), 3–8 nm (8–27 %), and 0.03–0.04 g/cm³ (1–2 %). These values indicate a good precision of the measuring method. The reproduce standard deviations are mostly 1.5 to 2 times higher than the repeat standard deviations. This means that the precision values are contaminated by the variance component of the heterogeneous material. Samples with a low residual water content (≤ 1 %), granules, and measuring samples with masses above 5 g have the smallest deviations. The results can be used to calculate the uncertainty of single measurements on mortars of comparable composition. For comparisons between different laboratories it is recommended to measure samples of the same geometry which are well dried or prepared by the same technique.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	7
2	Quecksilberporosimetrie an zementgebundenen Werkstoffen	8
2.1	Probentrocknung	9
2.2	Materialzerkleinerung und Probeteilung	10
2.3	Oberflächenspannung und Kontaktwinkel	12
2.4	Probenalter	13
3	Planung und Durchführung der Untersuchungen	14
4	Ringversuch	15
4.1	Teilnehmer und Laboratorien	15
4.2	Material und Proben	15
4.2.1	Zementmörtel	15
4.2.2	Proben	16
4.2.3	Behandlung der Proben in den Messlaboren	16
4.3	Messverfahren	16
4.4	Messgrößen	17
4.5	Ringversuchsmessungen	17
4.6	Auswertung des Ringversuchs	18
4.7	Statistische Auswertung gemäß ISO 5725	18
4.7.1	Ausgesonderte Werte	18
4.7.2	Statistische Ausreißer	19
4.7.3	Auswertungstabellen	19
4.7.4	Grafiken	19
4.8	Statistische Auswertung der Druck-Volumen-Kurven	19
5	Ergebnisse	20
5.1	Interpretation der Druck-Volumen-Kurven	21
5.2	Numerische Auswertung	21
5.3	Einfluss der Probenpräparation auf die Porenvolumenverteilung, das Gesamtporenvolumen und den Median	22
5.3.1	Probentrocknung	22
5.3.1.1	Proben 1 und 2	22
5.3.1.2	Proben 3	23
5.3.2	Probengeometrie	23
5.4	Einfluss der Probenvorbehandlung auf die Rohdichte	24
5.5	Einfluss der Einwaage auf das Gesamtporenvolumen und den Median	25

6	Zusammenfassung	26
7	Danksagung	29
8	Literatur	30
Anhang A:	Nomenklatur der Proben	36
Anhang B:	Statistische Auswertung nach ISO 5725 für das Gesamtporenvolumen	37
Anhang C:	Statistische Auswertung nach ISO 5725 für den Median	45
Anhang D:	Statistische Auswertung nach ISO 5725 für die Rohdichte	53
Anhang E:	Statistische Auswertung nach ISO 5725 für das Gesamtporenvolumen für Messproben mit unterschiedlichen Einwaagen	61
Anhang F:	Statistische Auswertung nach ISO 5725 für den Median für Messproben mit unterschiedlichen Einwaagen	63

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Betone und Zementmörtel werden aus Zement, Zuschlag (Sand, Kies, Splitt u. a.), Wasser und gegebenenfalls weiteren anorganischen und organischen Zusätzen hergestellt. Bei der Hydratation des Zementes bildet sich eine hauptsächlich aus Calciumsilicat- und Calciumaluminathydraten sowie Calciumhydroxid bestehende Zementsteinmatrix, die die Zuschlagkörner miteinander verkittet. Das Gemisch erhärtet zu einem künstlichen Stein. Diese zementgebundenen Werkstoffe sind heterogene, kolloide und poröse Feststoffe. Sie haben Poren mit Abmessungen von wenigen Nanometern bis zu einigen Millimetern. Ihre technologischen Eigenschaften wie Festigkeit, Permeabilität und Dauerhaftigkeit werden neben ihrer Zusammensetzung vor allem von ihrer Porenstruktur bestimmt. Deshalb nehmen Untersuchungen des inneren Gefüges dieser Materialien heutzutage einen wichtigen Platz in der Materialforschung und -prüfung ein. Die Quecksilberporosimetrie ist dafür ein favorisiertes Verfahren [1–48]. Damit kann die Porenverteilung in einem Porenradienbereich von über fünf Zehnerpotenzen ermittelt werden. Das heißt, ein Großteil der für die Materialeigenschaften relevanten Poren ist in einem Messgang zu erfassen. Außerdem sind die Messungen mit modernen Quecksilberporosimetern vergleichsweise einfach und schnell durchzuführen. Aber beim Einsatz des Messverfahrens zur Charakterisierung zementgebundener und anderer mineralischer Baustoffe treten neben den verfahreninhärenten Fehlern material-spezifische Probleme auf. Die Ergebnisse hängen wesentlich von Prüfparametern und Randbedingungen wie beispielsweise der Auswahl, Präparation und Trocknung der Proben ab.

Zur Bewertung der Aussagekraft von Quecksilberintrusionsmessungen fand im Jahr 1987 ein Ringversuch an Zementstein [49] statt. Eine ähnliche Untersuchungsreihe an Sandstein wurde 1991 veröffentlicht [50]. Da diese Ergebnisse nicht einfach auf Mörtel und Betone übertragbar sind [18, 22, 23, 30, 38, 39, 51, 99, 123], entstand in der Diskussion mit Fachkollegen der Gedanke, einen weiteren Ringversuch mit der Materialklasse Zementmörtel durchzuführen. Dadurch sollen statistisch abgesicherte Kenntnisse über den Einsatz der Quecksilberporosimetrie zur Charakterisierung zuschlaghaltiger zementgebundener Werkstoffe erhalten werden.

Um ein Messverfahren zur Untersuchung einer Materialklasse, wie beispielsweise Zementmörtel oder Beton, einzusetzen, ist es vorteilhaft, die Präzision des Verfahrens für diese Materialklasse zu ermitteln. Nur die Kenntnis der Streuung des Verfahrens bei Wiederholungsmessungen an demselben oder an möglichst identischen Messobjekten ermöglicht Aussagen darüber, ob Ergebnisdifferenzen bei Messungen an verschiedenen Proben tatsächlich auf Unterschiede der Proben zurückzuführen sind oder in der Ungenauigkeit des Messverfahrens begründet liegen. Bei Messungen in verschiedenen Laboren gilt dies umso mehr, da hier erfahrungsgemäß die Ergebnisse noch stär-

ker streuen als innerhalb eines Labors. Zusätzliche Probleme beim Vergleich verschiedener Labore können entstehen, wenn die Ergebnisse wie im vorliegenden Fall nicht nur von den Messbedingungen, d. h. dem Verfahren, sondern auch wesentlich von versuchstechnischen und materialspezifischen Parametern abhängen.

Für die Untersuchung der Präzision ist es deshalb notwendig, ein möglichst einheitliches, d. h. unter Laborbedingungen hergestelltes Probenmaterial zu benutzen. Weiterhin muss die Materialklasse soweit eingeschränkt sein, dass das Messverfahren eine eindeutige Präzision hat, d. h. das Probenmaterial muss bezüglich der Präzision des Verfahrens repräsentativ für die Materialklasse sein.

Die Wiederhol- und Vergleichpräzision von Messverfahren kann nach ISO 5725 durch Ringversuche ermittelt werden [52]. Die Wiederholstreuung bezeichnet die Streuung der Messwerte, wenn die Messung am gleichen Objekt, im gleichen Labor, vom gleichen Personal (Wiederholbedingungen) wiederholt wird. Die Vergleichstreuung dagegen bezeichnet die Streuung der Messwerte, wenn jeweils eine Messung in verschiedenen Laboren (Vergleichsbedingungen) durchgeführt wird. Durch dieses Vorgehen ist eine einigermaßen realistische Einschätzung der Präzision des Messverfahrens zu erhalten und bei späteren Einzelmessungen kann eine Ergebnisunsicherheit angegeben werden.

Zur Validierung von Quecksilberintrusionsmessungen an zuschlaghaltigen zementgebundenen Werkstoffen führte die *Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)* in Kooperation mit der schweizerischen *Technischen Forschung und Beratung für Zement und Beton (TFB)* einen *Ringversuch zur Quecksilberporosimetrie an Zementmörtel* durch. Dabei lagen die Versuchsleitung, die Verantwortung für die statistische Versuchsplanung und Analyse sowie die Auswertung bei der *BAM*. Im Einzelnen ergaben sich folgende Aufgaben:

- Herstellung eines Portlandzementmörtels als repräsentatives Material seiner Klasse und daraus Erzeugung unterschiedlich präparierter Proben,
- Durchführung der Quecksilberintrusionsmessungen nach DIN 66 133 [53] in den Messlaboren,
- Bestimmung verfahrens- und stoffspezifischer Maßzahlen für charakteristische Kenngrößen der Druck-Volumen-Kurve, die die Wiederholbarkeit innerhalb eines Labors sowie die Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Laboren ausdrücken (Wiederhol- und Vergleichstreuung) nach ISO 5725 [52],
- Beurteilung der gesamten Porenvolumenverteilung (Druck-Volumen-Kurven),
- Untersuchung des Einflusses der Probenvorbereitung (Zerkleinerung, Trocknung) und der Einwaage auf das Messergebnis.

2 Quecksilberporosimetrie an zementgebundenen Werkstoffen

Die Quecksilberporosimetrie beruht auf dem Prinzip, dass Quecksilber als nichtbenetzende Flüssigkeit (Kontaktwinkel > 90°) nur unter Druck in ein poröses System eindringt. Nach einem von *Ritter und Drake* [54] entwickelten Verfahren wird das in eine Messprobe (Nomenklatur siehe Anhang A) eingepresste Quecksilbervolumen in Abhängigkeit vom angewandten Druck gemessen. Dabei ist der Druck zur lichten Weite der Porenöffnungen umgekehrt proportional. Unter Annahme eines zylindrischen Porenmodells wird dieser Zusammenhang durch die Washburn-Gleichung (1) wiedergegeben [53, 55].

$$r = -\frac{2 \cdot \delta}{p} \cos \vartheta \quad (1)$$

- r – Porenradius
- p – Druck
- δ – Oberflächenspannung des Quecksilbers
- ϑ – Kontaktwinkel zwischen Quecksilber und Feststoff

Die Quecksilberporosimetrie ist heutzutage ein etabliertes Standardverfahren, um makro- und mesoporöse Materialien zu untersuchen [56]. Sie wird in internationalen Normen [53, 57–59] beschrieben. Eine ausführliche Übersicht über das Messverfahren, seine Anwendungsmöglichkeiten und Grenzen geben [60–66].

Moderne Porosimeter arbeiten automatisch. Zuerst wird die Messprobe in das Messgefäß eingewogen, darin eva-

kuiert und anschließend im Vakuum mit Quecksilber überschichtet. Dann beginnt die Messung, bei der durch eine schrittweise oder kontinuierliche Druckerhöhung Quecksilber in die poröse Messprobe gepresst wird. Sie findet in der Regel in zwei Stufen statt:

- Niederdruckmessung (auch als Makroporenmessung bezeichnet), die bei dem Druck beginnt, der dem hydrostatischen Druck der Quecksilbersäule über der Messprobe unter Vakuum entspricht, und bei 1 bis 3 bar endet,
- anschließende Hochdruckmessung bis zu einem Maximaldruck von etwa 4000 bar.

Daraus ergibt sich ein Messbereich von etwa $2 \text{ nm} < r < 250 \text{ }\mu\text{m}$. Die primären Messgrößen sind der Druck und das intrudierte Quecksilbervolumen. Zusätzlich werden die Masse der Messprobe (Einwaage) und ihr Volumen (pyknometrische Bestimmung mit Quecksilber) erfasst. Daraus können folgende Größen berechnet werden:

- Porenvolumenverteilung,
- Gesamtporenvolumen beim maximalen (oder einem definierten) Druck,
- charakteristische Porenradien, wie häufigster Porenradius und Median,
- spezifische Oberfläche [53, 67],
- Rohdichte und Dichte,
- Porosität.

Tabelle 1
Wichtige Einflüsse auf die Präzision von Quecksilberintrusionsmessungen

Messtechnische Effekte	Materialbedingte Einflüsse	Annahmen und Ungenauigkeiten bei Auswertung und Dateninterpretation
<p>Geschwindigkeit bei der Druckerhöhung</p> <p>Hydrostatischer Druck der Quecksilbersäule über der Messprobe</p> <p>Volumenänderung durch Kompressibilität von Messgefäß, Quecksilber, Messprobe</p> <p>Änderung von Dichte und Oberflächenspannung des Quecksilbers aufgrund von Temperatureffekten und Kompression während der Messung</p> <p>Beeinflussung von Kontaktwinkel, Oberflächenspannung, Dichte durch unterschiedliche Reinheit des Quecksilbers</p>	<p>Inhomogenitäten im Probenmaterial</p> <p>Alterung des Probenmaterials</p> <p>Geometrie, Größe, Oberflächenrauigkeit und Einwaage der Messprobe</p> <p>Vorbehandlung (Trocknung, Entgasung) der Proben und Messproben</p> <p>Örtliche Gefügezerstörungen bei hohen Drücken</p> <p>Elastizität des Probenmaterials</p>	<p>Berechnung des Porenradius unter der Annahme, dass ein einheitliches zylindrisches Porensystem vorliegt</p> <p>Keine Erfassung geschlossener und blockierter Poren</p> <p>Keine korrekte Erfassung von Radius und Volumen von Tintenfassporen (Poren mit engen Porenhälsen und dahinter liegenden weiten Hohlräumen)</p> <p>Berechnung mit einem angenommenen, konstanten Wert für den Kontaktwinkel, ohne die Abhängigkeit von Oberflächenrauigkeit, Feuchtigkeit, Druck zu berücksichtigen</p> <p>Vernachlässigung von Änderungen der Oberflächenspannung</p> <p>Keine direkte Unterscheidung zwischen Intra- und Interpartikelvolumen, Oberflächenrauigkeit und Porenvolumen</p>

Einige Autoren [3, 4, 32, 53, 61, 66, 68] versuchen, unter Einbeziehung der Extrusionsmessung über einen Retentionsfaktor und die Hysterese der Druck-Volumen-Kurve Aussagen über die Porenform abzuleiten.

Die Unsicherheit einer Quecksilberintrusionsmessung wird geräteseitig mit 0,2 % für die Druck- und 0,1 mm³ für die Volumenmessung angegeben [69]. Messtechnische und materialbedingte Unzulänglichkeiten, die zu größeren Streuungen führen können, sind jedoch unvermeidlich. Eine Übersicht über wichtige Einflussgrößen gibt *Tabelle 1*. Ausführliche Betrachtungen zu den Messunsicherheiten, Abschätzungen ihrer Auswirkungen und Vorschläge für Korrekturen sind in [1, 3, 8, 12, 26, 27, 30, 32, 38, 42, 46, 60, 61, 65, 66, 70–76, 123] zu finden.

Den materialbedingten Einflüssen muss bei der Untersuchung von zementgebundenen Werkstoffen besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden. Denn aufgrund der heterogenen Zusammensetzung des Materials und der kolloiden Eigenschaften der Zementsteinmatrix können Probenahme, Probenalter, Zerkleinerungsverfahren und Trocknungsart zu Materialveränderungen und damit zu unterschiedlichen Messergebnissen führen. Die Einflussgrößen, die besonders für den Ringversuch relevant sind, werden in den folgenden Abschnitten ausführlich betrachtet.

2.1 Probentrocknung

Ziel der Trocknung ist es, Proben mit einem definierten, einheitlichen Ausgangszustand für die Quecksilberintrusionsmessungen zu erzeugen. Dabei sollen einerseits der Hydratationsprozess des Zementes im jeweiligen Untersuchungsalter gestoppt sowie adsorbiertes Wasser und andere Adsorbate aus den Poren entfernt werden. Andererseits soll das Porengefüge möglichst nicht verändert oder gar zerstört werden. Diese zwei Forderungen sind eigentlich aufgrund der kolloiden Eigenschaften der Zementsteinmatrix widersprüchlich und werden bei den verschiedenen Trocknungsverfahren in unterschiedlichem Maße erfüllt. Demzufolge hat die Art der Trocknung einen großen Einfluss auf die Messergebnisse der Quecksilberporosimetrie. Ein

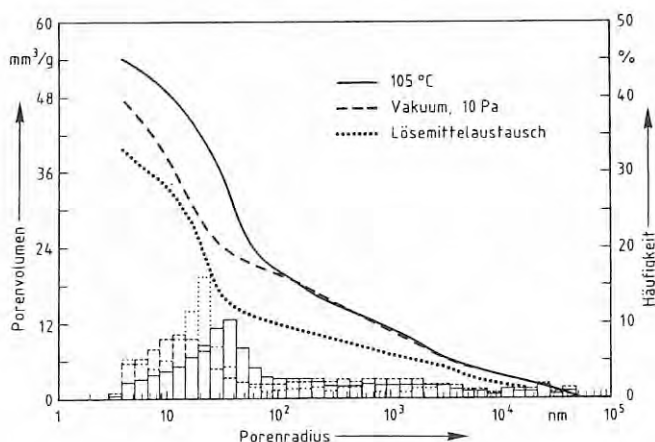


Abb. 1
Quecksilberintrusionsmessungen an unterschiedlich getrockneten Zementmörteln (CEM I 32,5 R, Normsand, w/z = 0,40, 3–8 mm Granulat) [38]

Beispiel zeigt *Abb. 1* mit den Porenvolumenverteilungen von Mörtelproben, die bei 105 °C, im Vakuum bzw. mittels Lösemittelaustausch getrocknet wurden.

Die zur Trocknung von Zementstein-, Mörtel- und Betonproben üblicherweise angewandten Verfahren sind in *Tabelle 2* zusammengestellt. Sie werden teilweise auch miteinander kombiniert eingesetzt. Die Trocknung erfolgt bis zur Massekonstanz, d. h. so lange bis die Differenz von zwei in bestimmtem zeitlichen Abstand durchgeführten Wägungen einem definierten Wert entspricht (siehe beispielsweise DIN 18 555-3 [78]). Zusätzlich zu dieser „externen“ Trocknung findet üblicherweise im Porosimeter unmittelbar vor Messbeginn eine Vakuumbehandlung der Messproben (10⁻¹-10⁻⁵ bar Endvakuum) statt.

Die von vielen Experimentatoren eingesetzte Ofentrocknung bei 105 °C hat den Vorteil, dass ohne großen apparativen Aufwand in relativ kurzer Zeit große Materialmengen vorbehandelt werden können. Aber gerade diese Trocknungsart muss sehr kritisch betrachtet werden. Verschiedene Autoren [7, 49, 60, 79–81] diskutieren durch die Temperaturbehandlung induzierte Veränderungen der Porenstruktur. Diese können sich aus einer Zerstörung von Porenwänden, Mikrorissbildungen, der Umordnung bzw. dem Kollaps der Hydratphasen (z. B. durch Abspaltung von chemisch gebundenem Wasser) oder/und Nachhydratation ergeben. *Maultzsch* [82] zeigt anhand von thermogravimetrischen Untersuchungen, dass bereits bei Temperaturen unter 100 °C eine partielle Zersetzung der Calciumsilicathydrate, des Ettringits und des Gipses beginnt.

Die Gefahren der Mikrorissbildung und Hydratzerstörung bestehen aber auch für die Vakuum- und Gefriertrocknung sowie das p-drying [49, 79]. *Zhang und Glasser* [79] weisen mittels Röntgenbeugung den Kollaps der Hydratphasen nach längerer Vakuumbehandlung bzw. Trocknung über CaCl₂ nach. *Harris et al.* [83] zeigen durch Neutronenstrommessungen, dass während einer Vakuumbehandlung physikalisch und chemisch gebundenes Wasser gleichzeitig abgegeben werden.

Durch „mildere“ Trocknungsverfahren, wie Gefriertrocknung [81,84–86, 137], Lösemittelaustausch [9, 27, 84, 86–88, 138, 139], d-drying [13, 42, 74, 79] und Trocknung über einer Gefrierfalle [71, 72, 79] soll die Porenstruktur weitgehend unverändert bleiben. Die praktischen Nachteile bestehen jedoch darin, dass die Apparaturen nur für geringe Probemengen ausgelegt sind und die Trocknung mehrere Tage bzw. Wochen dauert. Beim Lösemittelaustausch muss damit gerechnet werden, dass sich Lösemittelmoleküle in die Hydratphasen einlagern [84, 139]. *Möhmel et al.* [84] konnten solche Veränderungen an Monocalciumaluminaten mittels ²⁷Al NMR und Röntgenbeugung nachweisen.

Um die Porenstruktur durch Trocknung nicht zu beeinflussen, werden in einigen Studien die Proben in einem definierten Klima (Temperatur, relative Luftfeuchte) gelagert und dann ohne weitere Trocknung gemessen [26, 31, 43, 70–72, 74, 91–93]. Dieses Verfahren ist wegen der langsamen Gleichgewichtseinstellung zeitaufwendig. Bei jun-

Tabelle 2

Verfahren zur Trocknung zementgebundener Werkstoffe vor Quecksilberintrusionsmessungen

Trocknungsverfahren	Verfahrensbeschreibung	Anwendungen (Literaturzitat)
Ofentrocknung bei 105 °C	Die Probe wird in einem Trockenschrank einer definierten, erhöhten Temperatur ausgesetzt, üblicherweise 105 °C.	1, 4, 8, 9, 10, 12, 16, 18, 21–25, 32, 38, 39, 41, 45, 46, 47, 49, 76, 81, 85, 86, 89, 96–106, 108, 117, 119, 121, 124
Ofentrocknung bei niedrigen Temperaturen	Die Probe wird in einem Trockenschrank bei Temperaturen zwischen 30 und 70 °C gelagert.	15, 25, 46, 49, 109
Vakuumentrocknung	Die Trocknung erfolgt bei Raumtemperatur im Vakuum. Der Trocknungsgrad der Probe ist vom erreichten Endvakuum abhängig.	2, 5, 7, 8, 15, 17, 19, 23, 24, 26, 36, 38, 49, 79, 111, 112, 117, 121
Gefriertrocknung	Die Probe wird schockartig tiefgefroren. Dadurch friert das Wasser aus. Es wird anschließend durch Sublimation im Vakuum aus der Probe entfernt.	3, 14, 21, 22, 81, 84, 85, 91, 113, 119, 137
Trocknung über Gefrierfalle	Die Probe befindet sich in einem 20 °C warmen Probenhalteraufsatz. Sie wird über einer Gefrierfalle von –40 °C getrocknet. In der Probenkammer stellt sich eine relative Feuchte von ca. 0,55 % ein.	71, 72
d-drying [114]	Die Trocknung erfolgt bei Raumtemperatur im Vakuum über einer Kältemischung aus Trockeneis und Alkohol (–79 °C). Über der Kältemischung stellt sich ein Wasserdampfpartialdruck von ca. $7 \cdot 10^{-4}$ mbar ein.	1, 13, 30, 42, 49, 70, 74, 79, 97, 107, 115, 116
p-drying [114]	Die Trocknung erfolgt bei Raumtemperatur in einem evakuierten Gefäß über $Mg(ClO_4)_2 \cdot 2 H_2O$ / $Mg(ClO_4)_2 \cdot 4 H_2O$. Es stellt sich ein Wasserdampfpartialdruck von ca. 10^{-2} mbar ein. Die Verwendung anderer Trockenmittel wie P_2O_5 , $CaCl_2$ oder Silicagel ist auch möglich.	1, 97
Lösemittelaustausch [10]	Die möglichst weit zerkleinerten Proben werden in einem oder mehreren nacheinander eingesetzten Lösemitteln (z. B. Methanol, Isopropanol, Aceton, Pentan, Ether) gelagert und geschüttelt. Das Wasser in den Poren wird durch die organische Flüssigkeit ausgetauscht. Zur Entfernung des Lösemittels wird eine Vakuumbehandlung oder Ofentrocknung bei niedrigen Temperaturen abgeschlossen.	9, 10, 16, 20, 27, 34, 38, 43, 44, 48, 84, 87, 88, 92, 115, 118, 120, 122, 138, 139

gen Proben (Alter < 90 Tage) setzt sich während der Lagerung die Zementhydratation fort, wodurch sich die Porenstruktur verändert (siehe Abschnitt 2.4).

Winslow und Diamond [1, 89] führen die Unterschiede in den Porenverteilungen verschiedenartig getrockneter Zementsteinproben nicht auf Zerstörungen der Porenstruktur, sondern allein auf unterschiedliche Restwassergehalte in den Poren zurück. Einen Beweis dafür liefern ihre Wiederbefeuchtungsexperimente. Dabei wurde eine getrocknete Probe erneut wassergesättigt und anschließend mit einem zweiten Trocknungsverfahren getrocknet. Diese Probe liefert die gleiche Porenverteilung wie eine, die sofort diesem zweiten Verfahren unterworfen wurde. Aus diesen Untersuchungen folgt, dass die durch Ofentrocknung, d-drying bzw. p-drying mit $Mg(ClO_4)_2$ hervorgerufenen Veränderungen der Porenstruktur reversibel sind. Die Autoren wählen daraufhin die Ofentrocknung als Standardverfahren für Ihre weiteren Studien. Eigene Wiederbefeuchtungsexperimente an Zementmörtel [90] deuten ebenfalls auf eine Reversibilität der Strukturveränderungen hin, die durch Präparation bei 105 °C, im Vaku-

um und mit Lösemittelaustausch entstehen. Auch Feldman [70] diskutiert Rehydratisierungsvorgänge an Zementsteinen, die mittels d-drying behandelt wurden.

2.2 Materialzerkleinerung und Probeteilung

Die Proben für die Quecksilberporosimetrie werden bei Baustoffen aus Prüfkörpern gewonnen, die entweder aus einem Bauwerk entnommen oder für Prüfungen hergestellt wurden. Gängiges Ausgangsmaterial sind beispielsweise Bohrkern mit den Maßen $\varnothing 5 \dots 10$ cm x 20...30 cm oder Würfel mit 10 bis 20 cm Kantenlänge. Diese großen Prüfkörper müssen letztendlich soweit aufbereitet werden, dass Messproben mit einem Volumen zwischen 1 und 15 cm³ vorliegen. Dabei ergeben sich folgende Anforderungen an die Zerkleinerungsverfahren:

- Die Proben sollen repräsentativ für den gesamten Probekörper oder definierte Abschnitte in ihm sein.
- Die Messproben müssen möglichst identisch im Sinne einer gleichartigen Zusammensetzung sein.

Tabelle 3
Vor- und Nachteile der Verfahren zur Zerkleinerung des Ausgangsmaterials

Einflussgröße	Bohren, Schneiden	Brechen
Probenahme	Punktuelle Entnahme einzelner Teile des Ausgangsmaterials	Aufbereitung des gesamten Materials möglich
Probekörper	Bohrkern, Prisma	Unregelmäßig geformtes Bruchstück, Granulat
Probeteilung	Zufällige Auswahl einzelner Probekörper	Bruchstück: zufällige Auswahl einzelner Probekörper Granulat: statistische Probeteilung durch Vierteln oder mittels Drehteiler
Zusammensetzung der Messproben	Einzelne Probekörper, die eine definierte Volumeneinheit der Probe darstellen (Die Zusammensetzung jedes Probekörpers entspricht der des Ausgangsmaterials, wenn seine Maße größer als die möglicher heterogener Bestandteile (unporöse Zuschläge u. a.) sind.)	Bruchstück: einzelne Probekörper, die eine definierte Volumeneinheit der Probe darstellen (Zusammensetzung wie bei Bohrkern, Prisma) Granulat: mehrere kleine Stücke einer definierten Körnung, die durch Mittelung über das gesamte Probenvolumen erzeugt werden (Die Zusammensetzung kann sich von der des ursprünglichen Materials unterscheiden, da oft Feianteile und Überkorn abgesiebt werden. Weiche Materialkomponenten, wie z.B. die Zementsteinmatrix, werden stärker zerkleinert und reichern sich im Feinanteil an.)
Einfluss auf Porenstruktur	Einlagerung von Wassermolekülen und Nachhydratationsprozesse bei Wasserkühlung Wärmeeinwirkung an den Schnittstellen bei Luftkühlung Verstopfung von Poreneingängen durch Bohrmehl	Bildung von Mikrorissen Aufbrechen von Porenwänden und -blockaden Gefahr der Entmischung heterogener Bestandteile aus großem Verbund eines Mörtels oder Betons
Arbeitsaufwand	Technisch aufwendig Bei der Produktion großer Probemengen sehr zeitaufwendig	Technisch einfach Große Probemengen können in kurzer Zeit erzeugt werden

- Herstellungsbedingte Veränderungen des Porengefüges müssen möglichst ausgeschlossen sein.

Übliche Zerkleinerungsverfahren sind das Bohren und Schneiden [7, 9, 13, 15–17, 19, 23, 25–27, 30, 33, 34, 36, 38, 46, 49, 65, 80, 91, 92, 96, 98, 101, 102, 109, 112, 113, 118, 119, 136], das Brechen [3, 10, 11, 25, 31, 32, 38, 39, 45, 47, 49, 81, 85, 100, 103, 106, 111, 117, 121, 124] bzw. eine Kombination beider Verfahren [1, 8, 21, 24, 43, 48]. Dadurch werden Proben unterschiedlicher Geometrie erzeugt: zylindrische Bohrkern, quadratische Prismen, unregelmäßig geformte Bruchstücke sowie Granulate und Pulver mit definierter Körnung. Typische Maße der Proben sind beispielsweise \varnothing 10...20 mm x 20 mm Bohrkern oder ein 3–8 mm Granulat. Die Vor- und Nachteile der Zerkleinerungsverfahren sind in *Tabelle 3* zusammengestellt.

Durch geeignete Probeteilung werden aus den Proben die einzelnen Messproben entnommen. Dabei kommen solche Verfahren wie zufälliges Auswählen bei großen Probekörpern bzw. Vierteln oder Teilen mittels Drehteiler bei kleinen Stücken bzw. Granulaten zum Einsatz (siehe auch DIN EN 932-1 [125]). Die Masse einer Messprobe (Ein-

waage) ist in der Regel durch die Größe des Messgefäßes und den Messbereich limitiert.

Obwohl Probengeometrie und Einwaage einen großen Einfluss auf die Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie haben, werden in der Literatur nur wenige systematische Untersuchungen zu dieser Thematik beschrieben. Vergleichende Messungen an geschnittenen/gebohrten Proben und Bruchstücken/Granulat führten *Hearn und Hooton* [27] an Zementstein, *Metz und Knöfel* [50] an Sandstein sowie *Böttger* [46] an Beton, Zementstein, Kalkmörtel und Ziegel durch. Bruchstücke, Granulate und Pulver unterschiedlicher Körnung vergleichen *Sellevoid und Bager* [4, 117] sowie *Jacobs* [30] an Zementstein, *Schober und Uhlig* [100] an Beton und *Butt et al.* [77] an Klinker. Eigene Untersuchungen an Zementmörtel zeigt *Abb. 2*.

Die Unterschiede der Porenverteilung von verschiedenartig zerkleinerten Proben bestehen vor allem darin, dass bei großen kompakten Probekörpern (z. B. Bohrkern) das Porenvolumen erst oberhalb eines sogenannten Grenzdiameters [1, 4, 32, 34, 41, 42, 89, 106, 113] deutlich ansteigt. Bei gebrochenem Material hingegen wird gleich unmittelbar ab Messbeginn eine starke Volumenzunahme

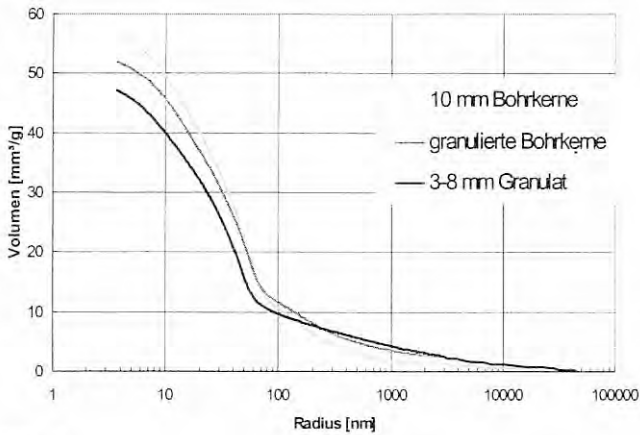


Abb. 2
Quecksilberintrusionsmessungen an unterschiedlich zerkleinerten Zementmörtelproben (CEM I 42,5, Sand mit 4 mm Größtkorn, w/z = 0,44, 105 °C-Trocknung) [126]

registriert [27, 50, 117]. Beim Aufbrechen der Bohrkern zu einem Granulat verringern sich diese Unterschiede und die Kurve nähert sich insbesondere im Porenbereich $r > 100$ nm der des ursprünglichen Granulats an [30, 38]. Beim Übergang von kompakten Probekörpern zu einem zerkleinerten bzw. granulierten Material werden in [30, 46, 126] eine Zunahme, in [4, 50, 100, 117] eine Abnahme und in [27] keine Veränderungen des Gesamtporenvolumens gefunden. Zur Erklärung der Effekte von Probengeometrie und -größe dienen Annahmen über verschiedene Oberflächenrauigkeiten und Interpartikelzwischenräume sowie Veränderungen in Gefüge und Zusammensetzung infolge der Aufbereitung.

Messungen an Granulat weisen tendenziell geringere Streuungen auf als an Bohrkernen und Prismen [27, 46, 50]. Böttger [46] und Butt et al. [77] finden die kleinste Streuung für ein Granulat mit einer Körnung von 2–4 mm. Die Reproduzierbarkeit der Messungen lässt sich auch durch Wahl von relativ großer Einwaagen verbessern [27, 77, 127]. Dadurch wird der Einfluss der Inhomogenitäten im Probenmaterial besser kompensiert. Günstige Einwaagen sind 4 bis 5 g bei Zementstein [127] und Klinker [77].

2.3 Oberflächenspannung und Kontaktwinkel

Zur Berechnung der Porenradien nach Gleichung (1) müssen die Werte für die Oberflächenspannung und den Kontaktwinkel des Quecksilbers bekannt sein. Die Oberflächenspannung ist abhängig von der Temperatur, der Reinheit des Quecksilbers, der möglichen Aufnahme von Oberflächenadsorbaten (z. B. Wasser) und der Porosität des Materials (Tolman-Effekt durch Mikroporen). Good und Mikhail [75] sowie Cook und Hover [73] stellen theoretische Betrachtungen über die Einflüsse dieser Faktoren an und schlagen Korrekturen vor. Nach [73] wird die Porenvolumenverteilung erst im Bereich $r < 30$ nm von nicht korrigierten Werten für die Oberflächenspannung verändert. Die Abweichungen können bis zu 49 % betragen. Es wird die Verwendung von $\delta = 0,48$ bzw. $0,485$ N/m empfohlen [53, 59, 73, 75].

Der Kontaktwinkel des Quecksilbers an der Feststoffoberfläche ist von der Zusammensetzung, der Feuchtigkeit und der Oberflächenbeschaffenheit (Porosität) des Materials ab-

Material	Kontaktwinkel [°]	Literaturzitat
Poröse Feststoffe (theoretische Abschätzung)	180 (makro- und mesoporös)	75
	135–140 (mit Mikroporen)	
Glas	139–152 (abhängig von Porengröße)	26
Zementstein	117 (105 °C-Trocknung)	1
	126 (d-drying, geschätzt)	
	130 (p-drying)	
Zementstein (105 °C-Trocknung)	129 (Normalzement, 1 Tag alt)	12
	123 (Normalzement, 28 Tage alt)	
	130–134 (Zement mit Flugaschezusatz)	
Zementstein (Luft- und Vakuumtrocknung)	139–150 (abhängig von Porengröße)	26
Zementstein (aufbewahrt bei 20 °C in verschiedenen relativen Feuchten (r.F.))	131 (3 % r.F.)	71
	126 (50 % r.F.)	
	136 (100 % r.F.)	
Zementstein (aufbewahrt bei 20 °C in verschiedenen relativen Feuchten)	153 (3 % r.F.)	72
	148 (50 % r.F.)	
	150 (100 % r.F.)	

Tabelle 4
Kontaktwinkel des Quecksilbers an silikatischen Materialien

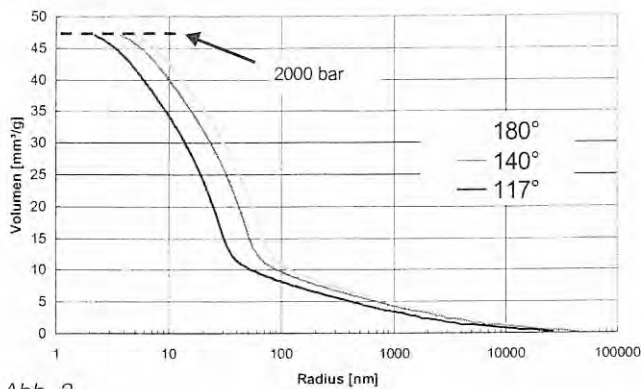


Abb. 3
Verschiebung der Porenvolumenverteilung durch die Berechnung der Porenradien mit verschiedenen Werten für den Kontaktwinkel

hängig. Die an silikatischen Stoffen gemessenen Werte sind in *Tabelle 4* zusammengestellt. *Adolphs et al.* [71, 72] finden bei Zementsteinproben eine nichtlineare Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Feuchtigkeit mit einem Minimum bei etwa 50 % relativer Feuchte. *Winslow und Diamond* [1] vergleichen Zementsteine, die bei 105 °C und mittels p-drying präpariert wurden, und messen mit zunehmender Feuchte einen größeren Kontaktwinkel des Materials. Bei Quecksilberintrusionsmessungen an zementgebundenen Werkstoffen wird in der Regel mit Werten von $\vartheta = 130^\circ$ [3, 8, 30, 59, 88], 140° [13, 16, 22, 27, 53, 85] oder $141,3^\circ$ [25, 29, 34, 46, 49, 50] gerechnet. Das ist für Vergleichsmessungen an chemisch ähnlichen Materialien zulässig [53]. Aber die Ergebnisse sind mit einem Fehler behaftet, der sich, wie in *Abb. 3* illustriert, in einer Parallelverschiebung der Porenverteilung entlang der Radienachse niederschlägt. *Cook und Hover* [73] schätzen den möglichen Fehler auf 42 % für $\vartheta = 117^\circ$ oder 130° . Auf das Gesamtporenvolumen, das in Bezug auf einen bestimmten Druck definiert ist, hat die Wahl des Kontaktwinkels keine Auswirkungen.

2.4 Probenalter

Mit zunehmendem Alter eines zementgebundenen Werkstoffs, d. h. mit fortschreitender Hydratation des Zementes, verändert sich seine Porenstruktur [1, 3, 6, 20, 32, 42, 85, 88, 89, 103, 107, 120, 128, 129]. Diese Effekte zeigen sich bei Quecksilberintrusionsmessungen in einer Abnahme des Gesamtporenvolumens und einer Verschiebung der Porenverteilung zu kleineren Porenradien mit zunehmendem Probenalter. Die Auswertung einzelner Porenbereiche ergibt, dass entsprechend den Vorstellungen über den Hydratationsprozess mit dem Fortschreiten der Reaktion der ursprünglich vorhandene Porenraum zunehmend von den neu gebildeten Calciumsilicat- und Calciumaluminathydraten ausgefüllt wird. Dadurch verringert sich der Anteil an Kapillarporen (Poren mit $30 \text{ nm} \leq r \leq 30 \text{ }\mu\text{m}$ [132]) und die Gelporosität (Poren mit $0,3 \text{ nm} \leq r \leq 30 \text{ nm}$ [132]) nimmt zu [3, 6]. *Auskern und Horn* [3] beschreiben zusätzlich eine Veränderung der Porenform während des Hydratationsprozesses von mehr oder weniger einheitlichen, zylindrischen Poren zu einem gemischten System mit vielen unterschiedlichen Porenquerschnitten.

Die Hydratation und damit auch die Strukturveränderungen verlaufen am Anfang der Reaktion von Zement und Wasser am schnellsten und streben dann in einer exponentiellen Kurve einem Endwert zu [130]. Der genaue zeitliche Verlauf der Reaktion hängt vor allem von der Zementart, möglichen Betonzusätzen, dem Wasser/Zement-Wert (w/z) und der Temperatur ab. Im allgemeinen wird angenommen, dass die Umsetzungen bei einem Portlandzement im Alter von etwa 90 Tagen weitgehend beendet sind und sich ein stabiles Gefüge ausgebildet hat [30, 107, 130]. Dementsprechend sind ab einem bestimmten Alter der zementgebundenen Materialien Veränderungen in der Porenstruktur mittels Quecksilberporosimetrie nicht mehr messbar. D. h. die geringfügigen Veränderungen in der Porenverteilung gehen in der Streuung der Messungen unter. Über den genauen Zeitpunkt gibt es auf der Grundlage von Studien an Portlandzementsteinen unterschiedlichen Alters differenzierte Angaben:

- *Wittmann und Englert* [131] schlussfolgern aus Wasser- und Alkoholsorptionsmessungen an Zementsteinen ($w/z = 0,30$, Lagerung bei 20 °C, Trocknung mit Lösemittelaustausch), dass zwischen dem 14. und 28. Tag neue Mikroporen auf Kosten der Makroporen entstehen. Nach etwa 28 Tagen ist diese Umwandlung fast beendet. Es erfolgt nur noch eine allmähliche Verschiebung der Radien der Mikroporen zu noch kleineren Werten.
- *Bhattacharja et al.* [88] weisen an ihren Proben ($w/z = 0,40$, Feuchtlagerung) mittels NMR die Entwicklung der Porenstruktur für Gel- und Kapillarporen innerhalb von 28 Tagen nach Hydratationsbeginn nach. Ihre Kurven aus der Quecksilberporosimetrie hingegen unterscheiden sich bereits ab dem 14. Tag nicht mehr.
- *Kumar und Roy* [85] finden an gefriergetrockneten Proben ($w/z = 0,40$, Lagerung bei 27 und 60 °C) im Alter zwischen 28 Tagen und einem Jahr nur sehr kleine Veränderungen der Porenstruktur.
- Bei den Proben von *Nischer* [128] ($w/z = 0,55$) werden die Unterschiede in den Porenverteilungskurven ab dem dritten Monat nach der Herstellung minimal.
- *Parrott* [129] zeigt mittels Methanoladsorption an Zementsteinen ($w/z = 0,59$, Lagerung bei 20 °C und 65 % r.F.), dass die Porositäten oberhalb 100 Tagen nur noch sehr wenig abnehmen.
- *Winslow und Diamond* [1, 89] führen Quecksilberporosimetriestudien an Proben ($w/z = 0,40$ und $0,60$, Lagerung bei 24 °C, 105 °C-Trocknung) im Alter von einem bis zu 320 Tagen durch. Die Veränderungen im Gesamtporenvolumen und in der Porenverteilung sind nach 60 Tagen nur noch geringfügig. So nimmt das Porenvolumen vom ersten bis zum 60. Tag der Hydratation um etwa 44 % ab, aber vom 60. bis zum 320. Tag nur noch um etwa 3 %.
- *Odler und Chen* [107] weisen an Tricalciumsilicaten ($w/z = 0,5$ bis $1,0$) und Zementsteinen ($w/z = 0,3$ bis $1,0$, Lagerung bei 20 °C, d-drying) nach, dass selbst zwei Monate nach Hydratationsbeginn, wenn die Reaktion eigentlich schon zum Stillstand gekommen ist, noch

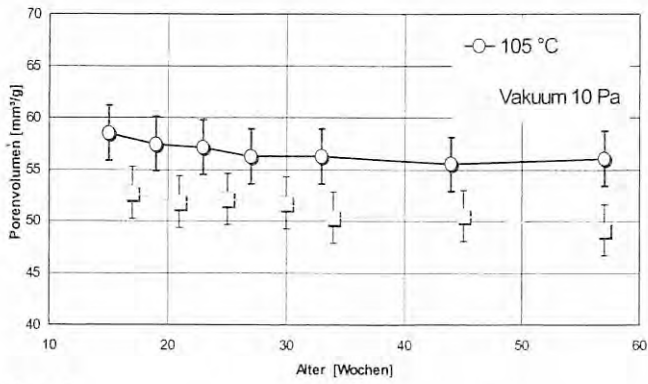


Abb. 4
Abhängigkeit des Gesamtporenvolumens vom Probenalter des Zementmörtels (CEM I 32,5 R, Normsand, w/z = 0,45, 3–8 mm Granulat) [126]

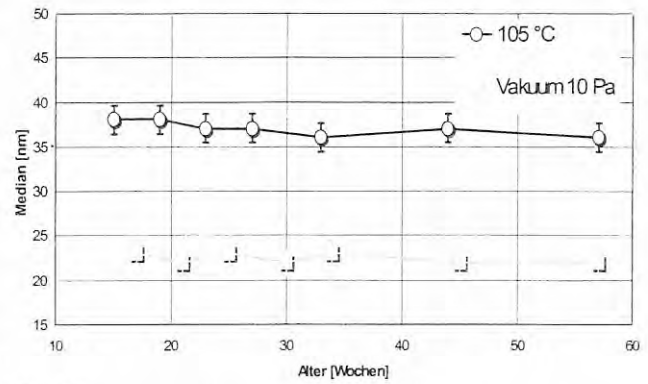


Abb. 5
Abhängigkeit des Medians vom Probenalter des Zementmörtels (CEM I 32,5 R, Normsand, w/z = 0,45, 3–8 mm Granulat) [126]

deutliche Veränderungen der Porenstruktur stattfinden. Sie bezeichnen diesen Vorgang als Alterung. Eigene Quecksilberintrusionsmessungen wurden an offen- und vakuumgetrockneten Mörtelproben (Portlandzement, w/z = 0,45) in einem Alter von 15 bis 57 Wochen durchgeführt. In den Porenverteilungskurven sind keine Unterschiede festzustellen. Zur Illustration ist in Abb. 4 das

Gesamtporenvolumen und in Abb. 5 der Median in Abhängigkeit vom Probenalter aufgetragen. Die Schwankungen der Werte liegen innerhalb der Wiederholstreuung des Messverfahrens an Mörtelgranulaten. Sie sind deshalb nicht auf Unterschiede zwischen den Proben verschiedenen Alters zurückzuführen.

3 Planung und Durchführung der Untersuchungen

Die Präzision des Messverfahrens Quecksilberporosimetrie nach DIN 66 133 [53] für die Materialklasse Zementmörtel sollte durch Ringversuche nach ISO 5725 [52] bestimmt werden. Dazu waren repräsentativ für die Materialklasse ein Portlandzementmörtel herzustellen und daraus verschiedene Proben (Nomenklatur siehe Anhang A) zu präparieren. Das Vorgehen bei der Vorbereitung, Durch-

führung und Auswertung der Untersuchungen dokumentiert das Schema in Abb. 6. Die Ergebnisse von Vorversuch und Zusatzmessungen wurden in einem Zwischenbericht [133] zusammengestellt. Auf dieser Grundlage sowie unter Berücksichtigung der Erfahrungen aus Literaturstudium und eigenen Experimenten erfolgte die Planung des Ringversuchs.

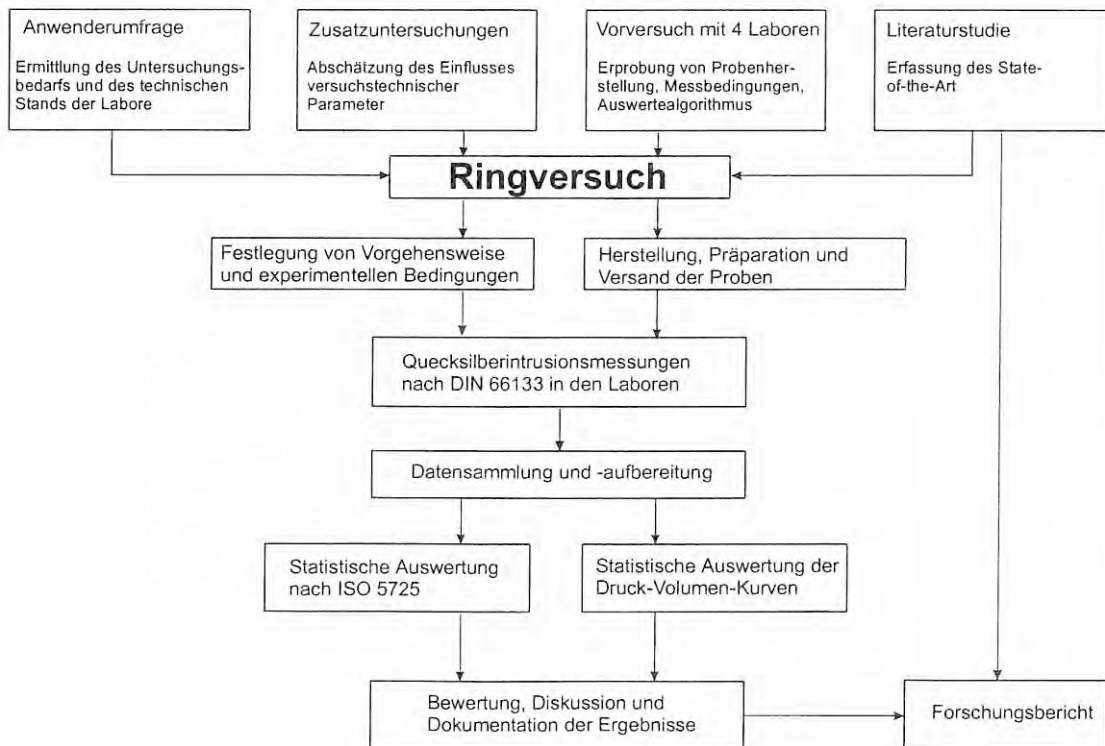


Abb. 6
Vorgehensweise bei der Vorbereitung, Durchführung und Auswertung des Ringversuchs

4 Ringversuch

4.1 Teilnehmer und Laboratorien

Am Ringversuch nahmen folgende Institute, Prüfanstalten und Firmen teil:

Bauhaus-Universität Weimar, F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Weimar

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Laboratorium I.13 Elementspurenanalytik; Spektralanalyse, Berlin

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Laboratorium VII.11 Physikalische und chemische Eigenschaften von Baustoffen, Berlin

DMT – Gesellschaft für Lehre und Bildung mbH, Zollern-Institut beim Deutschen Bergbau-Museum, Bochum

Dyckerhoff Zement GmbH, Wilhelm Dyckerhoff Institut, Wiesbaden

Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (EMPA), Abteilung Hochleistungskeramik, Dübendorf (Schweiz)

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Institut für Baustoffe (IBWK), Zürich (Schweiz)

Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken e. V., Duisburg

Forschungsinstitut der Vereinigung der Österreichischen Zementindustrie, Wien (Österreich)

Forschungsinstitut der Zementindustrie Düsseldorf, Abteilung Betonbautechnik, Düsseldorf

Hochschule für Technik, Wirtschaft und Kultur Leipzig (FH) (HTWK), Fachbereich Bauwesen, Leipzig

„Holderbank“ Management & Beratung AG, Materials Technology, Holderbank (Schweiz)

MBF Gesellschaft für Materialprüfung und Baustoffforschung mbH des Instituts für Erhaltung und Modernisierung von Bauwerken e. V. (IEMB) an der TU Berlin, Berlin

Micromeritics GmbH, Mönchengladbach

Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Institut für Verfahrenstechnik, Magdeburg

RIB Readymix Institut für Baustoffe GmbH, Ratingen

RWTH Aachen, Institut für Bauforschung (ibac), Aachen

Slowakische Akademie der Wissenschaften, Institut für Bauwesen und Architektur, Bratislava (Slowakei)

Technische Universität Bergakademie Freiberg, Institut für Silikatechnik, Freiberg

Technische Universität Braunschweig, Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz, Braunschweig

Technische Universität Darmstadt, Institut für Massivbau, Darmstadt

Technische Universität Dresden, Institut für Tragwerke und Baustoffe, Dresden

Technische Universität Hamburg-Harburg, Lehr- und Forschungsbereich Bauphysik und Werkstoffe im Bauwesen, Hamburg

ThermoQuest Italia S.p.A. – CE Instruments, Rodano (Milano) (Italien)

Universität Fribourg, Mineralogisches und Petrographisches Institut, Fribourg (Schweiz)

Universität Gesamthochschule Kassel, Fachgebiet Baustoffkunde, Kassel

Universität – Gesamthochschule – Siegen, Institut für Bau- und Werkstoffchemie (BCS), Siegen

Universität Hannover, Institut für Baustoffkunde und Materialprüfung, Hannover

Universität Karlsruhe (TH), Institut für Massivbau und Baustofftechnologie, Karlsruhe

Veitsch-Radex AG, Leoben (Österreich)

Der Ringversuch wurde mit 32 Messlaboren in den 30 teilnehmenden Institutionen durchgeführt. Die Nummerierung der Messlabore erfolgte in zufälliger Reihenfolge von Labor 1 bis Labor 32.

4.2 Material und Proben

Der Zementmörtel und daraus die Ringversuchsproben wurden im Betonlabor der *Technischen Forschung und Beratung für Zement und Beton (TFB)*, Wildeggen (Schweiz) hergestellt und charakterisiert.

4.2.1 Zementmörtel

Der Mörtel wurde aus einem Teil Zement CEM I 42,5, drei Teilen gewaschenem und gerundetem Sand mit 4 mm Größtkorn mit einem Wasser/Zement-Wert von 0,44 in Form von fünf 140 x 140 x 560 mm³ Prismen (Prüfkörper) hergestellt. Die Prismen wurden nach 24 Stunden ausgeschalt und bis zum Beginn der Probenahme nach 90 Tagen unter Wasser gelagert.

Zur Bestimmung der Eigenschaften dienten 4 x 4 x 16 mm³ Prismen der gleichen Mörtelmischung, die gemäß EN 196-1 [134] gelagert und geprüft wurden. Die 28-Tage-Prüfung ergab folgende Ergebnisse:

Rohdichte	2,37 g/cm ³ ,
Biegezugfestigkeit	8,83 N/mm ² ,
Druckfestigkeit	61,90 N/mm ² .

4.2.2 Proben

Mit zwei verschiedenen Zerkleinerungsmethoden wurden aus den Mörtelprismen Proben unterschiedlicher Geometrie erzeugt:

- Ø 9,5...10 mm x 22...25 mm Bohrkerne,
- 3–8 mm Granulat.

Die einzelnen Arbeitsschritte dabei waren:

- allseitiges Absägen einer 1 cm starken Randschicht und Halbieren der Prüfkörper,
- aus einer Hälfte der Prismen Entnahme von Ø 9,5...10 mm x 100 mm Bohrkernen (unter Wasserkühlung), Sägen der Bohrkern in Abschnitte der gewünschten Länge,
- Sägen der anderen Prismenhälften in ca. 20 mm breite Scheiben, Brechen der Scheiben im Backenbrecher auf eine Körnung < 8 mm, Absieben eines Granulates der geforderten Fraktion,
- jeweils Vermischen der Bohrkern und des Granulats, Dritteln jedes Materials und Zuführen zur weiteren Präparation.

Tabelle 5
Eigenschaften der Ringversuchsproben

Probe	Material	Rohdichte* [g/cm³]	Dichte** [g/cm³]	Restfeuchte*** [M.-%]
B1	Bohrkerne, 105 °C-Trocknung	2,202	2,539	0,89
G1	Granulat, 105 °C-Trocknung	etwa wie B1	2,554	1,10
B2	Bohrkerne, Vakuumtrocknung	2,330	2,421	6,00
G2	Granulat, Vakuumtrocknung	etwa wie B2	2,541	3,60
B3	Bohrkerne, feuchtes Material	2,352	—	—
G3	Granulat, feuchtes Material	etwa wie B3	—	—

* nach DIN 18 555-3 [78]
 ** mittels Heliumpyknometrie
 *** aus 105 °C-Trocknung bis zur Massenkonstanz (Bestimmung im Laboratorium BAM-VII.11)

Tabelle 6
Zusammensetzung der Granulatprobe G1 aus Siebanalyse (Bestimmung im Laboratorium BAM-VII.11)

Korngruppe [mm]	Anteil [M.-%]
> 8	4,62
4–8	59,86
3–4	28,57
< 3	6,95

Zur Vorbehandlung des Materials dienten drei Methoden:

- 105 °C-Ofentrocknung bis zur Massekonstanz (ca. 5 Tage),
- Trocknung im Vakuumschrank bei 50 mbar und 20 °C bis zur Massekonstanz (ca. 5 Tage),
- Lagerung unter Wasser zur späteren individuellen Trocknung in den Messlaboren.

Die Massekonstanz galt als erreicht, wenn die Masseänderung zwischen zwei im Abstand von 24 Stunden durchgeführten Wägungen weniger als 0,1 % betrug (analog DIN 18 555-3 [78]).

Insgesamt wurden so die sechs Proben B1, G1, B2, G2, B3 und G3 für den Ringversuch hergestellt. Aus der Bestimmung des Gehalts an löslichem SiO₂ ergeben sich Zementanteile von 20 M.-% für die Bohrkern und 18 M.-% für die Granulate. Weitere Eigenschaften sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellt.

Die Proben wurden in PE-Flaschen verpackt und drei bis fünf Wochen nach Beginn ihrer Herstellung an die Messlabore versandt.

4.2.3 Behandlung der Proben in den Messlaboren

Die Proben wurden in den Laboren nach folgenden einheitlichen Vorgaben behandelt:

- Lagerung der Proben in den verschlossenen PE-Flaschen,
- Abtrennung von feinem Abrieb in G-Proben mit Hilfe eines Siebes mit 3 mm Maschenweite,
- keine weitere Vorbehandlung für B1, G1 und B2, G2,
- Trocknung von B3, G3 mit Lösemittelaustausch (7 Tage Lagerung in Isopropanol, anschließend Ofentrocknung bei 60 °C) bis zum Erreichen der Massekonstanz [78] durch neun festgelegte Labore,
- Trocknung von B3, G3 nach der jeweils laborüblichen Trocknungsmethode bis zum Erreichen der Massekonstanz [78] von allen anderen Laboren,
- Herstellung der Messproben durch Probeteilung analog DIN EN 932-1 [125], vorzugsweise mit einem Drehteiler, im einfachsten Fall durch Vierteln,
- Teilung der Proben B1, B2, B3 in fünf Messproben,
- Teilung der Proben G1, G2, G3 in sechs Messproben.

4.3 Messverfahren

Die Quecksilberintrusionsmessungen wurden nach DIN 66 133 [53] durchgeführt. Folgende Bedingungen waren einzuhalten:

- Messung der Proben einer Trocknungsart, wie z. B. B1 und G1, im Wechsel,
- optimale Wahl der Einwaage im Hinblick auf die Größe des Messgefäßes und den Messbereich des Gerätes,
- Entgasung der Messproben wie laborüblich im Vakuum mit einer Entgasungszeit von 30–60 min,

- Durchführung der Makroporenmessung (Niederdruckbereich) in der laborüblichen Art und Weise,
- Messung im anschließenden Hochdruckbereich bis mindestens 2000 bar,
- Durchführung von Korrekturen der Kompressibilität des Quecksilbers und der Volumenänderung des Messgefäßes nach dem laborüblichen Verfahren,
- Verwendung des laborüblichen Messprogramms für die frei wählbaren Bedingungen,
- zusätzliche Bestimmung der Rohdichte über eine pyknometrische Volumenbestimmung mit Quecksilber vor der Hochdruckmessung,
- Dokumentation der wahren Messbedingungen im Messprotokoll.

4.4 Messgrößen

Die primäre Messgrößen waren:

Einwaage [g],

Rohdichte [g/cm^3],

Druck/Volumen-Werte [$\text{bar}/[\text{mm}^3/\text{g}]$] im Bereich von wenigstens 0,1 bar bis 2000 bar oder höher.

Aus der Druck-Volumen-Kurve (p-V-Kurve) wurden wie in Abb. 7 illustriert folgende Charakteristika abgeleitet:

Porenvolumenverteilung, d. h. Porenradius-Volumen-Kurve [$\text{nm}/[\text{mm}^3/\text{g}]$] nach DIN 66 133 [53],

Gesamtporenvolumen [mm^3/g] bei $p = 2000$ bar,

Median des Porenradius [nm] (Der Median ist der Porenradius, bei dem das Porenvolumen 50 % des Gesamtvolumens erreicht.).

4.5 Ringversuchsmessungen

Je Probe B1, G1, B2, G2, B3, G3 waren vier „unfallfreie“ Messungen durchzuführen. Ein bis zwei Zusatzmessungen waren zulässig.

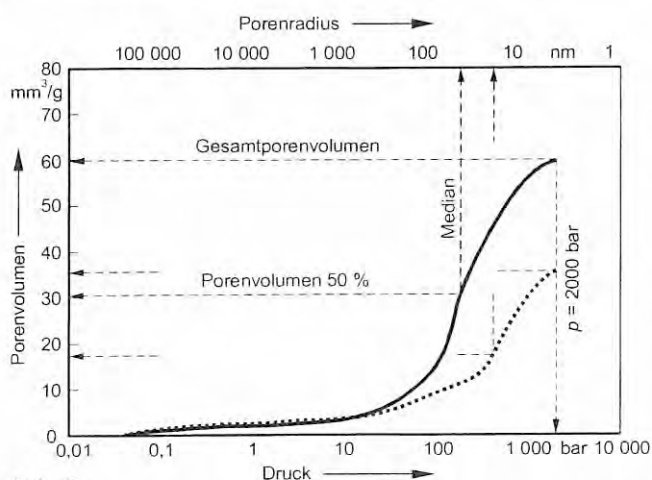


Abb. 7

Schematische Darstellung von zwei Druck-Volumen-Kurven mit ihren charakteristischen Kenngrößen

Als „unfallfrei“ galten Messungen, bei denen das Messverfahren exakt angewandt wurde, die Messproben gemäß den Anweisungen behandelt wurden und keine Störungen am Messgerät auftraten.

23 Labore maßen alle sechs Proben, zwei Labore fünf Proben, zwei Labore vier Proben, vier Labore zwei Proben und ein Labor nur eine Probe. Für die Messungen wurden 13 verschiedene Geräte bzw. Gerätekombinationen verwendet.

Die Messungen erfolgten in einem Zeitraum von 4–9 Wochen (23 Labore), 10–16 Wochen (8 Labore) bzw. 22–23 Wochen (1 Labor) nach Beginn der Probenherstellung. In jedem einzelnen Labor wurden alle Proben innerhalb von 1 bis 2 Wochen gemessen.

Die Labore wählten folgende Versuchsbedingungen:

- Probeteilung bei B-Proben: Dreiteiler (4 Labore), Vierteln (18 Labore), zufällige Auswahl (3 Labore), unbekannte Methode (6 Labore),
- Probeteilung bei G-Proben: Dreiteiler (5 Labore), Vierteln (21 Labore), unbekannte Methode (6 Labore),
- Einwaage bei B-Proben: 1–5 g (13 Labore), 6–10 g (10 Labore), > 10 g (8 Labore),
- Einwaage bei G-Proben: 1–5 g (10 Labore), 6–10 g (14 Labore), > 10 g (8 Labore),
- Entgasungszeit: < 30 min (1 Labor), 30–60 min (12 Labore), > 60 min meist bis zum Erreichen eines bestimmten Drucks (19 Labore),
- Anfangspunkt der Niederdruckmessung: < 0,1 bar (14 Labore), 0,1–0,5 bar (17 Labore), 1 bar (1 Labor),
- Endpunkt der Hochdruckmessung: 1900–2000 bar (13 Labore), > 2000 bar (19 Labore),
- Kompressibilitäts- und Volumenkorrektur: durchgeführt (28 Labore), nicht erfolgt (4 Labore),
- Rohdichtebestimmung: durchgeführt (29 Labore), nicht durchgeführt (2 Labore), anderes Verfahren (1 Labor).

Die Proben G3 und B3 wurden in den Laboren mit folgenden Methoden getrocknet:

- Lösemittelaustausch (7 Tage Isopropanol/60 °C–Trocknung) (9 Labore),
- Lösemittelaustausch (48 h Isopropanol/105 °C–Trocknung) (1 Labor),
- Gefriertrocknung (1 Labor),
- Trocknung über P_2O_5 im Vakuum (1 Labor)
- Vakuumbehandlung bei Raumtemperatur (3 Labore),
- zweifache Vakuumbehandlung bei Raumtemperatur (1 Labor),
- Vakuumbehandlung bei 40 °C (1 Labor),
- Ofentrocknung bei 110 °C (1 Labor),
- Ofentrocknung bei 105 °C (6 Labore),
- Ofentrocknung bei 70 °C (1 Labor),
- Ofentrocknung bei 60 °C (1 Labor),
- zweifache Ofentrocknung bei 105 °C/50 °C (1 Labor),
- zweifache Ofentrocknung bei 105 °C (1 Labor).

4.6 Auswertung des Ringversuchs

Bei der Auswertung der Ringversuchsmessungen wurde in folgenden Schritten vorgegangen:

- Sichtung der Messwertdateien der teilnehmenden Labore und Prüfung auf Abgabe der richtigen und vollständigen Daten, dazu erfolgt
 - ein Vergleich der Werte auf PC-Ausdrucken mit Angaben im Protokoll und Werten in den Dateien,
 - die Auswertung der Kommentare der Messlabore,
 - eine Prüfung, ob Makroporen für $p < 1$ bar gemessen wurden,
 - eine Prüfung, ob der geforderte Messbereich bis mindestens 2000 bar eingehalten wurde,
 - eine Prüfung auf offensichtliche Unfallmessungen.
- Datenaufbereitung und Umwandlung der Dateien in XLS- und ASCII-Dateien mit einheitlichem Format. Die Wertetabelle enthält die Spalten Druck, Porenradius und Porenvolumen. Für Druck und Porenvolumen werden die von den Laboren gelieferten Werte direkt verwendet. Der Porenradius wird nach DIN 66 133 [53] mit $\vartheta = 140^\circ$ und $\sigma = 0,48$ N/m aus dem Druck berechnet. Zusätzlich sind in den Dateien die Werte für die Größen Einwaage und Rohdichte so, wie von den Laboren geliefert, aufgeführt.
- Aufzeichnung der p-V-Kurven für alle Labore zur Sichtprüfung auf Verlauf und Stetigkeit der Kurven.
- Ermittlung des Gesamtporenvolumens bei $p = 2000$ bar durch Extra- bzw. Interpolation der von den Laboren gelieferten Werte für das Porenvolumen.
- Berechnung des Medians als den Porenradius, bei dem das Porenvolumen 50 % des Gesamtporenvolumens erreicht.
- Aussonderung von Werten für das Gesamtporenvolumen und den Median nach folgenden Kriterien:
 - im Messprotokoll als „Unfälle“ gekennzeichnete Messungen,
 - Messungen mit einem ungewöhnlich steilen Anstieg der p-V-Kurve im Niederdruckbereich, der erfahrungsgemäß auf Probleme beim Füllen des Messgefäßes mit Quecksilber hindeutet,
 - Messungen ohne Niederdruckmessung für $p < 1$ bar,
 - Abbruch der Messung bei $p \leq 1900$ bar.

Anmerkung: Wegen eines späten Zeitpunktes der Messung werden keine Werte bzw. Labore ausgesondert, da die Veränderungen des Porenvolumens in Abhängigkeit vom Probenalter nur in der Größenordnung der Wiederholstreuung des Verfahrens liegen (siehe auch Abschnitt 2.4).

- Für die Rohdichte werden keine Werte ausgesondert, da die Bestimmung dieser Größe durch Wägung unabhängig von der Art der Füllung des Messgefäßes und dem Verlauf der Quecksilberintrusionsmessung erfolgt.

- Statistische Auswertung nach ISO 5725 [52] für die Größen Gesamtporenvolumen, Median, Rohdichte.
- Statistische Auswertung der gesamten Druck-Volumen-Kurve.
- Statistische Auswertung in Bezug auf die Abhängigkeit der Ergebnisse von der Einwaage der Messproben. Dazu wurden die Daten entsprechend der Masse der Messproben in drei Gruppen unterteilt:

$$m_{\text{Messprobe}} \leq 5 \text{ g}; 5 \text{ g} < m_{\text{Messprobe}} < 10 \text{ g}; m_{\text{Messprobe}} \geq 10 \text{ g}.$$

Diese Einteilung lässt allerdings keine Aussage darüber zu, ob die Einwaage willkürlich, basierend auf der Erfahrung des Bearbeiters gewählt wurde oder durch die Abmessungen des Messgefäßes limitiert, also gerätebedingt war.

4.7 Statistische Auswertung gemäß ISO 5725

Es werden gemäß ISO 5725 [52] der Gesamtmittelwert sowie die Wiederhol-, Zwischenlabor- und Vergleichsstreuung des Messverfahrens ermittelt. Der Wert der Wiederholstreuung beantwortet die Frage nach der Streuung der Messergebnisse unter Wiederholbedingungen (gleiches Labor, gleiches Gerät, gleiches Personal). Die Zwischenlaborstreuung dagegen beschreibt die Unterschiedlichkeit der verschiedenen Laboratorien. Die Vergleichsstreuung beinhaltet die beiden genannten Streukomponenten. Sie ist die Streuung unter Vergleichsbedingungen (verschiedene Labore, verschiedene Geräte, verschiedenes Personal). Dabei wird angenommen, dass die Wiederholstreuung im wesentlichen durch das Messverfahren bestimmt ist, also in den verschiedenen Laboren nicht sehr unterschiedlich ausfällt. In der Norm ist deshalb ein statistischer Ausreißertest (Cochran-Test) für die laborinternen Streuungen vorgesehen. Weiterhin werden gemäß der Norm die Labormittelwerte auf statistische Ausreißer getestet (Grubbs-Test). Vorab werden Daten, die offensichtlich auf falscher Anwendung des Messverfahrens beruhen, ausgesondert.

Die ISO 5725 [5] beruht auf einem varianzanalytischen Modell mit den zwei Streukomponenten „Labor“ und „Wiederholung“. Es wird davon ausgegangen, dass homogenes Probenmaterial vorliegt, aus dem identische Messproben hergestellt werden können. Nur dann sind die berechneten Kenngrößen Wiederholstreuung und Vergleichsstreuung im eigentlichen Sinne Verfahrenskenngrößen. Für inhomogenes Probenmaterial, wie den untersuchten Zementmörtel, überlagert die Materialstreuung diese Kenngrößen, die dann entsprechend als kombinierte Material-/Verfahrenskenngrößen interpretiert werden müssen.

4.7.1 Ausgesonderte Werte

Vor der statistischen Auswertung wurden Werte von Messungen, die nicht unter den vorgegebenen Bedingungen erfolgten, und „Unfälle“ ausgesondert (siehe Abschnitt 4.6).

4.7.2 Statistische Ausreißer

Gemäß ISO 5725 [52] wurden die Ausreißertests von Cochran (bzgl. der Streuung) und Grubbs (bzgl. des Mittelwertes) angewendet. Ausreißer (d. h. detektiert auf 1% Niveau) gehen in die Ergebnisse nicht ein. Straggler (d. h. detektiert auf 5% Niveau) dienen nur der Vorwarnung; sie gehen wie andere Labore in die Ergebnisse ein. Die Ausreißertests werden iteriert angewendet, bis keiner der beiden Tests einen weiteren Ausreißer anzeigt.

Falls die Werte eines Labors schon ausgesondert sind, wird nicht mehr geprüft, ob das Labor ein Ausreißer ist.

Falls ein Labor schon als Cochran-Ausreißer detektiert ist (der Cochran-Test wird zuerst ausgeführt), wird nicht mehr geprüft, ob es zusätzlich auch Grubbs-Ausreißer oder Straggler ist. Falls ein Labor Grubbs-Ausreißer und Cochran-Straggler ist, wird nur der Ausreißer dokumentiert.

4.7.3 Auswertungstabellen

In den Tabellen (siehe *Tabellen 7 bis 9 und 11* und Anhänge B bis D) ist der Gesamtmittelwert mit \bar{X} bezeichnet. Die Streukomponenten werden mit S_r für die Wiederholstreuung (repeat standard deviation), S_b für die Zwischenlaborstreuung (between laboratory standard deviation) bzw. S_R für die Vergleichstreuung (reproduce standard deviation) bezeichnet. Dabei gilt die Beziehung (2).

$$S_R^2 = S_r^2 + S_b^2 \quad (2)$$

Für jedes Labor i sind der Mittelwert X_i , die Streuung S_i und die Messwerte X_{ij} (für die Rohdichte wie vom Labor geliefert, für das Gesamtporenvolumen und den Median wie berechnet) angegeben. Einzelne ausgesonderte Werte sind mit einem „!“ gekennzeichnet und gehen weder in die Berechnung der laborinternen Statistik noch in die Berechnung von \bar{X} , S_r oder S_R ein. Sind alle Werte eines Labors ausgesondert worden, steht statt dessen „inv!“ (invalid) in der Spalte „Ausreißer“. Für diese Labore sind zwar die laborinternen Statistiken berechnet worden, sie gehen aber nicht in \bar{X} , S_r , S_b und S_R ein.

Die Spalte „Ausreißer“ der Auswertungstabellen beinhaltet auch die vom Cochran-Test detektierten Ausreißerlabore bzgl. der Streuung und Ausreißer bzgl. des Mittelwertes, d. h. Grubbs-Ausreißer. Die Bezeichnung geschieht folgendermaßen:

$S_i!$ Cochran-Ausreißer

$S_i?$ Cochran-Straggler

$X_i!$ Grubbs-Ausreißer

$X_i?$ Grubbs-Straggler

Die Reihenfolge der Detektionen ist durch entsprechende Nummerierung dokumentiert. Für Cochran-Ausreißer sind die laborinternen Statistiken berechnet worden, gehen aber nicht in \bar{X} , S_r , S_b und S_R ein.

4.7.4 Grafiken

Die Grafiken (siehe Anhänge B bis F) enthalten für jedes Labor die Einzeldaten, den Mittelwert und die Streuung, wobei die ausgesonderten Werte und die statistischen Ausreißer durch Kreuze markiert sind. Die gemäß ISO 5725 [52] bestimmten Werte für Gesamtmittelwert \bar{X} und Vergleichstreuung S_R sind in den Grafiken als Referenzlinien eingezeichnet. Anhand der S_R -Grenzen in den Grafiken kann das Überschreiten des entsprechenden „z-scores“ abgelesen werden, was bei Eignungsprüfungen ein Bewertungskriterium darstellt [135].

4.8 Statistische Auswertung der Druck-Volumen-Kurven

Um ein vollständiges Bild der „Porosität des Materials“ und des Effekts der verschiedenen Einflussgrößen zu bekommen, wurden die Druck-Volumen-Kurven als Ganzes untersucht. Dazu wurde folgende Prozedur entwickelt:

- Die p-V-Kurven jeder Einzelmessung werden linear interpoliert und auf einem festen Raster von Punkten auf der logarithmischen p-Achse ausgewertet.
- Für jedes Labor, jede Probe B1, G1, B2, G2, B3 und G3 wird die Mittelwertkurve berechnet.
- Daraus werden für jede Probe die (ungewichtete) Gesamtmittelwertkurve und ihr Streuband bestimmt.

Anhand der Gesamtmittelwertkurven mit Streuband für die einzelnen Proben und damit die verschiedenen Einflussgrößen, wie Probengeometrie, Trocknungsmethode, Messgerät, Einwaage, ist es möglich, auch dort wo keine statistische Signifikanz vorliegt, gewisse Tendenzen abzulesen. Bei der Interpretation der Ergebnisse muss allerdings berücksichtigt werden, dass einzelne Einflussgrößen möglicherweise gekoppelt sind. Das bei $p = 2000$ bar abgelesene Streuband entspricht bei einer genügend hohen Zahl von Einzelmessungen praktisch der Zwischenlaborstreuung des Gesamtporenvolumens (siehe Abschnitt 4.7.3).

In dem vorliegenden Bericht werden in der Auswertung nur die Gesamtmittelwertkurven diskutiert. Jedes Messlabor erhielt einen Satz von Grafiken, in dem für jede Probe die Gesamtmittelwertkurve inklusive Streuband zusammen mit der Mittelwertkurve des jeweiligen Labors eingezeichnet ist. Anhand dieser Grafiken kann jedes Labor – ähnlich wie in einem Eignungstest – die Qualität der eigenen Messungen beurteilen. Eine Labormittelwertkurve, die außerhalb des zweifachen Streubandes liegt, deutet darauf hin, dass es möglicherweise Probleme mit der Probenvorbereitung, der Anwendung des Messverfahrens oder der Kalibrierung des Porosimeters gab. Zur näheren Untersuchung solcher Fragestellungen sollten Referenzmaterialien herangezogen werden [69].

5 Ergebnisse

Durch die Gesamtmittelwertkurven mit Streuband ist für alle Proben ein visueller Vergleich der Porenvolumenverteilungen über den gesamten Messbereich möglich. Für die Probe G1 zeigt Abb. 8 ein repräsentatives Beispiel für die Messkurven und die Mittelwertkurve eines Labors. Die Mittelwertkurven ausgewählter Labore und die daraus berechnete Gesamtmittelwertkurve mit Streuband sind in Abb. 9 exemplarisch dargestellt. Die Gesamtmittelwert-

kurven für alle Proben B1, G1, B2, G2, B3, G3 sind in den Abb. 10 bis 15, die inhaltlich den folgenden Abschnitten zugeordnet sind, aufgezeichnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde hier auf die Eintragung der Labor-mittelwertkurven verzichtet.

Die statistische Auswertung gemäß ISO 5725 [52] erfolgte für die Größen Gesamtporenvolumen und Median, die für

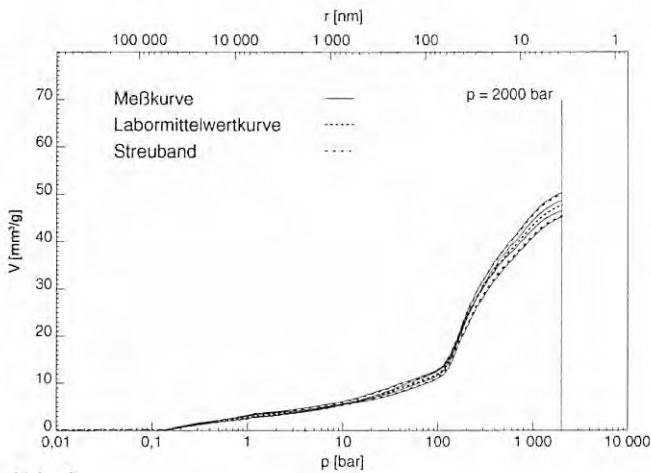


Abb. 8
Druck-Volumen-Kurven eines Labors für die Probe G1 (Granulat, 105 °C-Trocknung) mit Mittelwertkurve und Streuband

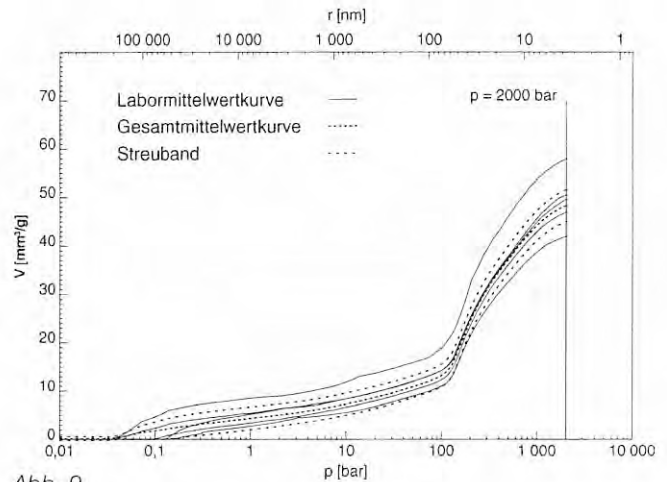


Abb. 9
Mittelwertkurven ausgewählter Labore und Gesamtmittelwertkurve mit Streuband für die Probe G1 (Granulat, 105 °C-Trocknung)

Tabelle 7
Ergebnisse der statistischen Auswertung für das Gesamtporenvolumen

Probe	Anzahl der Labore i	Anzahl der Messungen	Mittelwert \bar{X}	Wiederholstreuung S_r		Zwischenlaborstreuung S_b		Vergleichstreuung S_R	
			mm ³ /g	mm ³ /g	%	mm ³ /g	%	mm ³ /g	%
B1	24	102	59,34	4,131	6,96	1,659	2,80	4,451	7,50
B2	26	108	35,19	4,025	11,44	7,324	20,82	8,357	23,75
B3	27	111	53,74	3,909	7,28	4,205	7,83	5,741	10,68
G1	22	92	48,14	2,622	5,45	3,035	6,31	4,011	8,33
G2	25	101	37,79	2,468	6,53	3,735	9,88	4,477	11,85
G3	26	106	45,10	2,771	6,15	5,044	11,18	5,755	12,76

Tabelle 8
Ergebnisse der statistischen Auswertung für den Median

Probe	Anzahl der Labore i	Anzahl der Messungen	Mittelwert \bar{X}	Wiederholstreuung S_r		Zwischenlaborstreuung S_b		Vergleichstreuung S_R	
			nm	nm	%	nm	%	nm	%
B1	25	104	41,8	3,13	7,5	1,46	3,5	3,45	8,3
B2	24	100	17,1	2,56	15,0	2,21	12,9	3,38	19,8
B3	26	107	31,2	1,82	5,9	8,37	26,8	8,57	27,5
G1	22	92	37,3	1,60	4,3	2,30	6,2	2,80	7,5
G2	24	98	24,7	1,43	5,8	3,10	12,6	3,41	13,8
G3	22	89	31,2	0,80	2,6	6,70	21,5	6,74	21,6

Tabelle 9
Ergebnisse der statistischen Auswertung für die Rohdichte

Probe	Anzahl der Labore i	Anzahl der Messungen	Mittelwert \bar{X}	Wiederholstreuung S_r		Zwischenlaborstreuung S_b		Vergleichstreuung S_R	
			g/cm ³	g/cm ³	%	g/cm ³	%	g/cm ³	%
B1	24	103	2,19	0,029	1,31	0,014	0,62	0,032	1,45
B2	23	99	2,32	0,026	1,10	0,016	0,70	0,030	1,31
B3	24	103	2,20	0,027	1,21	0,011	0,49	0,029	1,31
G1	24	103	2,27	0,020	0,88	0,024	1,08	0,031	1,39
G2	24	101	2,31	0,019	0,84	0,038	1,64	0,042	1,84
G3	26	108	2,26	0,025	1,10	0,028	1,25	0,038	1,67

definierte Punkte der p-V-Kurve charakteristisch sind (siehe Abschnitt 4.4), sowie die Rohdichte. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 7 bis 9 zusammengestellt. Die Einzelmesswerte, Mittelwerte und Streuungen jedes Labors, die gekennzeichneten ausgesonderten Werte und Ausreißer sowie die Grafiken zur Veranschaulichung der Ergebnisse enthalten die Anhänge B bis D.

5.1 Interpretation der Druck-Volumen-Kurven

Die Gesamtmittelwertkurven mit Streuband zeigen, dass die Messungen an allen sechs Proben mit einer guten Präzision erfolgten (Abb. 10 bis 15). Ein Einfluss der Probenpräparation (Zerkleinerung und Trocknung) auf die Porenvolumenverteilung wird sichtbar. Anhand des vorliegenden Datenmaterials kann keine systematische Abhängigkeit der p-V-Kurven und ihrer Streuung von verschiedenen Messgeräten und laborspezifischen Messbedingungen, wie Probeteilung, Einwaage (siehe auch Abschnitt 5.5), Entgasung der Messproben, Kompressibilitäts- und Volumenkorrektur der Messwerte, Reinheit des Quecksilbers, festgestellt werden. Das heißt, etwaige Effekte liegen in der Größenordnung der Zwischenlaborstreuung des Verfahrens.

Bemerkenswert ist, dass die Druck-Volumen-Kurven aller Proben unabhängig von ihrer Vorbehandlung eine geometrisch ähnliche Form zeigen (Abb. 8 bis 15). Sie können in zwei Hauptabschnitte mit verschiedenen Anstiegen unterteilt werden; die Grenze liegt in Abhängigkeit von der Probe bei etwa 10 bzw. 100 bar (735 bzw. 74 nm). Die Kurvenform stellt eine Art „Fingerabdruck“ des untersuchten porösen Materials, d. h. des Zementmörtels dieser Rezeptur dar. Es ist bekannt, dass dieser „Fingerabdruck“ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Mörtels und seiner Biografie in gewissen Grenzen variiert, aber im Vergleich zu anderen Materialien, wie Zementstein, Sandstein oder Ziegel, ein spezifisches Aussehen zeigt [1, 6, 60, 73, 94, 110].

5.2 Numerische Auswertung

Die Ergebnisse der numerischen Auswertung für Gesamtporenvolumen, Median und Rohdichte zeigen, dass Trocknungsmethode und Probengeometrie (Bohrkern, Granulat) diese Größen und ihre Streuungen in erkennbarem Maß beeinflussen (Tabellen 7 bis 9). Aber die Streuungen bleiben in der gleichen Größenordnung.

Die Wiederholstreuung des Gesamtporenvolumens liegt zwischen 2 und 4 mm³/g (5–11 % bzgl. des Gesamtmittelwertes) und die Vergleichstreuung zwischen 4 und 8 mm³/g (8–24 %). Die Wiederholstreuung des Medians beträgt 1 bis 3 nm (3–15 %) und die Vergleichstreuung 3 bis 9 nm (8–27 %). Dabei muss beachtet werden, dass die Präzisionen bezüglich des Gesamtporenvolumens und des Medians voneinander unabhängig sind. D. h. es stellt keinen Widerspruch dar, wenn beispielsweise der Median geringere Streuungen aufweist als das Porenvolumen. Für die Rohdichte, die unabhängig von der eigentlichen Quecksilberintrusionsmessung als primäre Messgröße ermittelt wurde, beträgt die Wiederholstreuung 0,02 bis 0,03 cm³/g (0,8–1, 2 %) und die Vergleichstreuung 0,03 bis 0,04 cm³/g (1,3–1,8 %).

Die Vergleichstreuungen haben in der Regel einen andert-halb- bis zweifachen Wert der Wiederholstreuungen. In Einzelfällen, beispielsweise beim Gesamtporenvolumen von B1, ist die Vergleichstreuung aufgrund einer sehr kleinen Zwischenlaborstreuung sogar nur wenig größer als die Wiederholstreuung. Dieser Befund liegt etwas außerhalb des Rahmens, der für andere Messverfahren mit dem Faktor 2 bis 3 zwischen Wiederhol- und Vergleichstreuung ermittelt wird [140–143]. Er kann als Anzeichen dafür angesehen werden, dass das Messverfahren offensichtlich in allen Laboren gut beherrscht und korrekt angewandt wird, aber das untersuchte Material Inhomogenitäten aufweist. Die dadurch hervorgerufenen Streuungen schlagen sich in erster Linie in erhöhten Wiederholstreuungen nieder.

5.3 Einfluss der Probenpräparation auf die Porenvolumenverteilung, das Gesamtporenvolumen und den Median

5.3.1 Probentrocknung

Mit den beiden Verfahren 105 °C- und Vakuumtrocknung wurden Proben mit unterschiedlichem Feuchtegehalt erzeugt (siehe *Tabelle 5* im Abschnitt 4.2.2). Die ofengetrockneten Proben B1 und G1 waren mit einer Restfeuchte von etwa 1 % nahezu trocken. Die vakuumbehandelten Proben B2 und G2 enthielten mit Feuchten von 6 bzw. 4 % noch relativ viel Restwasser. Dadurch wird im Ringversuch genau genommen der Einfluss unterschiedlicher Feuchtegehalte der Proben auf die Quecksilberintrusionsmessungen betrachtet.

Zusätzlich zu diesen beim Hersteller einheitlich behandelten Proben erfolgten Messungen an den Proben B3 und G3, die in jedem Labor nach einer individuellen Methode getrocknet wurden. Für diese Proben geht der versuchstechnische Parameter „Probentrocknung“ neben dem Messverfahren und der Materialklasse in die Verfahrenspräzision mit ein.

5.3.1.1 Proben 1 und 2

Aus Vergleichen der Druck-Volumen-Kurven und der Mittelwerte der charakteristischen Größen ist ersichtlich, dass der Feuchtegehalt der Proben sowohl Auswirkungen auf die Porenvolumenverteilung als auch auf das Gesamtporenvolumen hat (*Abb. 10 und 11, Tabellen 7 und 8*). Im zweiten Kurvenabschnitt oberhalb 10 bar (735 nm) (B-Proben) bzw. 100 bar (74 nm) (G-Proben) werden je nach Trocknungsart unterschiedliche Anstiege, eine Verschiebung der Kurve entlang der p bzw. r -Achse und unterschiedliche Endpunkte bei $p = 2000$ bar gefunden.

Die Proben B1/G1 weisen im Vergleich zu B2/G2 einen größeren Anstieg der p -V-Kurven auf. Sie haben das höhere Gesamtporenvolumen. Ihre Porenverteilung ist zu

kleineren Drücken (größeren Radien) verschoben, und damit hat ihr Median den größten Wert. Zur Erklärung dieses Ergebnisses können folgende Gesichtspunkte betrachtet werden:

- In erster Linie ist das Restwasser in den Poren der Probe B2/G2 für die Unterschiede verantwortlich. Denn dadurch sind einerseits die Poren verkleinert und andererseits wird ihr gesamtes Volumen verringert.
- Bei der Trocknung der Proben 1 bei 105 °C können durch das Öffnen geschlossener Poren, das Brechen von Porenwänden, das Kollabieren kleiner Poren Gefügeveränderungen entstanden sein (siehe Abschnitt 2.1), die zu einem größeren Gesamtporenvolumen und einem höheren Anteil großer Poren führen.
- Eine Berechnung der Porenradien mit korrekten Werten für den Kontaktwinkel, wie sie für unterschiedlich feuchte Proben verwendet werden müssten [1, 71, 72] (siehe Abschnitt 2.3), würde zwar die Radienachsen etwas verschieben, aber die beschriebenen Unterschiede in der Verteilung und im Gesamtporenvolumen nicht beseitigen.

Auf die Streuung der Messwerte hat der unterschiedliche Feuchtegehalt der Proben nur einen untergeordneten Einfluss (*Tabellen 7 und 8*). Die Wiederholstreuungen des Porenvolumens sind unabhängig von der Trocknungsart etwa gleich groß (3 mm³/g für G-Probe, 4 mm³/g für B-Probe). Das trifft auch auf die Vergleichstreuungen bei den Proben B1, G1 und G2 mit etwa 4 mm³/g zu.

Eine Ausnahme bildet die Probe B2 mit einer deutlich höheren Vergleichstreuung von 8 mm³/g. Offensichtlich verursachen ihr besonders hoher Feuchtegehalt (*Tabelle 5*) und ihre im Vergleich zu G2 kompakteren Probekörper besondere Messprobleme. Ausdruck dafür sind die von vielen Laboren protokollierten Schwierigkeiten während der Entgasung und Messung der B2-Proben. Beim Evakuieren wurde das Endvakuum nicht oder nur sehr langsam erreicht. Um messbare Proben zu erhalten, wurden deshalb in den einzelnen Laboren deutlich unterschiedliche Entgasungszeiten gewählt. Dadurch wurden Messproben

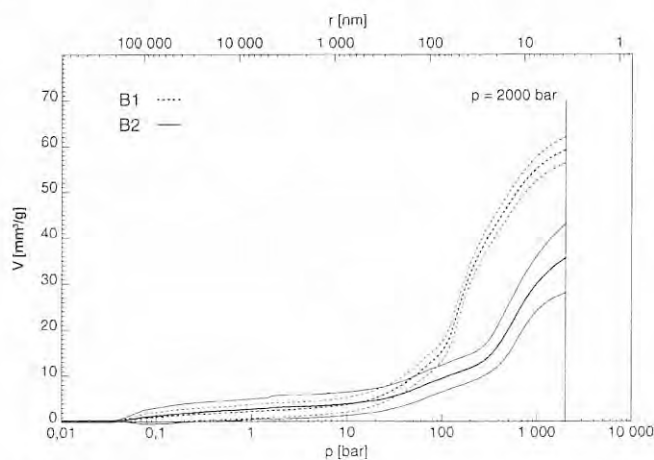


Abb. 10 Mittelwertkurven mit Streuband für die unterschiedlich getrockneten Bohrkernproben B1 (105 °C-Trocknung) und B2 (Vakuumbehandlung)

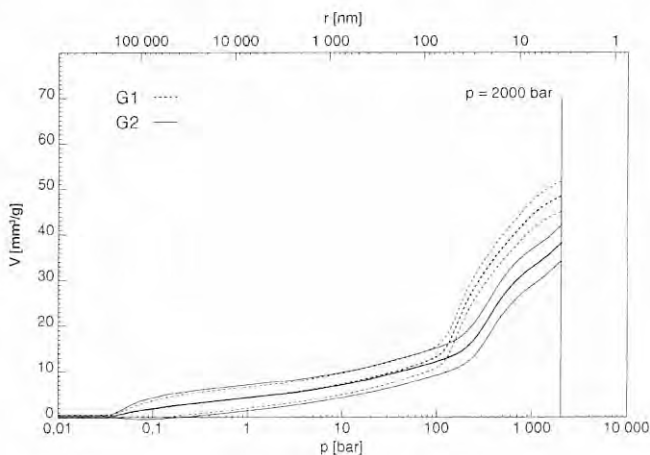


Abb. 11 Mittelwertkurven mit Streuband für die unterschiedlich getrockneten Granulatproben G1 (105 °C-Trocknung) und G2 (Vakuumbehandlung)

mit verschiedenen Restfeuchten erzeugt und gemessen. Diese Unterschiede zwischen den Messproben der einzelnen Labore führen letztendlich zu einer schlechteren Präzision der Messung.

Die Wiederholstreuung des Medians liegt zwischen 1 und 3 nm. Die Vergleichstreuung ist mit 3 nm für alle Proben etwa gleich groß.

5.3.1.2 Proben 3

Die Druck-Volumen-Kurven sowie die Mittelwerte für das Gesamtporenvolumen und den Median der Proben B3/G3 liegen etwa in der Mitte der beiden anderen Proben (Tabellen 7 und 8, Abb. 13 und 14 in Abschnitt 5.3.2). Dieses Ergebnis wird zufällig erreicht, da es eine Mittelung über die in den Laboren eingesetzten 13 verschiedenen Trocknungsvarianten darstellt.

Die Wiederholstreuungen des Gesamtporenvolumens und des Medians für die Proben B3/G3 liegen mit 3 bis 4 mm³/g und 1 bis 2 nm in der gleichen Größenordnung wie für die beiden beim Hersteller einheitlich vorbehandelten Proben 1 und 2. Die Vergleichstreuungen sind mit 6 mm³/g beim Gesamtporenvolumen und 7 bis 9 nm beim Median höher. Bemerkenswert dabei ist, dass die Vergleichstreuung des Gesamtporenvolumens aber kleiner als bei der restfeuchten Probe B2 ist. Offensichtlich trocknete jedes Labor B3/G3 mit seinem individuellen Verfahren so gut, dass in jedem Fall Proben mit geringer Restfeuchte entstanden. Das führte zu einem annähernd einheitlichen Ausgangszustand der Messproben, die dann relativ präzise zu messen waren.

Die Streuungen können reduziert werden, wenn nur Proben B3 und G3 betrachtet werden, die zwar in verschiedenen Laboren, aber nach einem einheitlichen Verfahren getrocknet wurden. Als Beispiel dafür sind in Abb. 14 die p-V-Kurven für die Proben B3'/G3', die in 9 Laboren einheitlich mittels Lösemittelaustausch/60 °C-Trocknung behandelt wurden, eingetragen. Sie haben im Vergleich zu allen Proben B3/G3 ein schmaleres Streuband.

5.3.2 Probengeometrie

Für die trockenen Proben 1 und 3 ergibt ein Vergleich der Druck-Volumen-Kurven und der Mittelwerte des Gesamtporenvolumens zwischen Granulat- und Bohrkernproben, dass die Art der Probenzerkleinerung (Probengeometrie) die Porenvolumenverteilung und insbesondere auch das Gesamtporenvolumen beeinflusst (Abb. 12 bis 14, Tabellen 7 und 8). Allerdings sind die charakteristischen Unterschiede bei Probe 3 nicht mehr so stark ausgeprägt. Sie werden hier von der durch die verschiedenen individuellen Probetrocknungen hervorgerufenen höheren Zwischenlaborstreuung überlagert.

Die Bohrkernproben zeigen im ersten Abschnitt der p-V-Kurve nur eine geringe Zunahme des Porenvolumens. Es beginnt erst ab etwa 10 bar (735 nm) deutlich anzusteigen. Bei etwa 100 bar (74 nm) wird der Anstieg der Kurve steiler. Bei den Granulaten hingegen erfolgt unmittelbar vom Anfangspunkt der Messung an eine starke Zunahme des

Porenvolumens. Dadurch weisen sie bei 10 bar (735 nm) schon ein deutlich höheres Porenvolumen als die B-Proben auf. Ein scharfer Knick bei einem Druck von etwa 100 bar (74 nm) leitet zum zweiten Abschnitt der p-V-Kurve über, in dem das Porenvolumen aber weniger zunimmt.

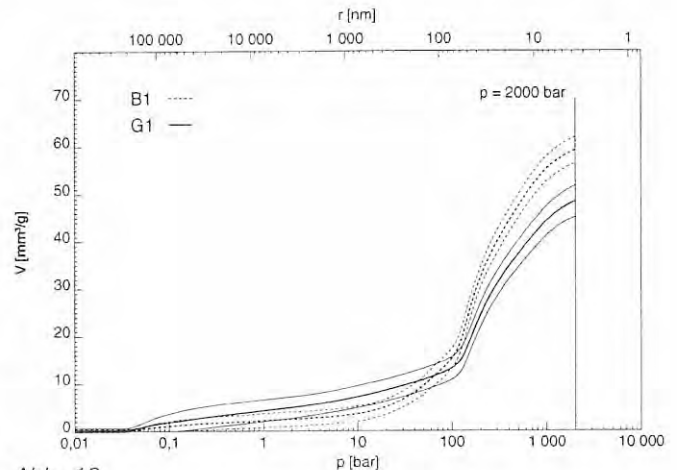


Abb. 12

Mittelwertkurven mit Streuband für die unterschiedlich zerkleinerten Proben Bohrkern B1 und Granulat G1 (105 °C-Trocknung)

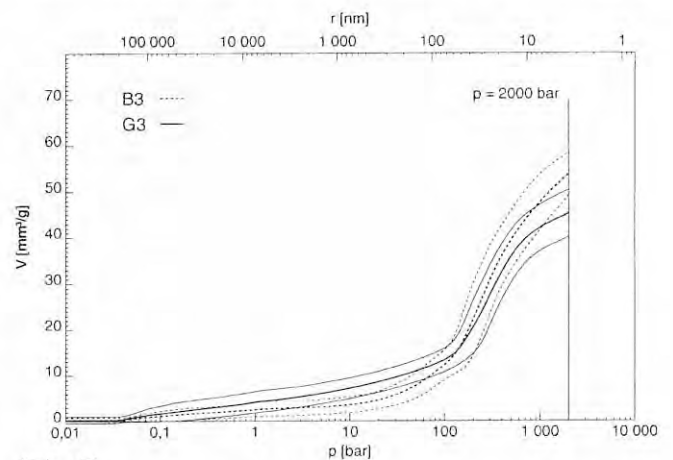


Abb. 13

Mittelwertkurven mit Streuband für die unterschiedlich zerkleinerten Proben Bohrkern B3 und Granulat G3 (individuelle Trocknung)

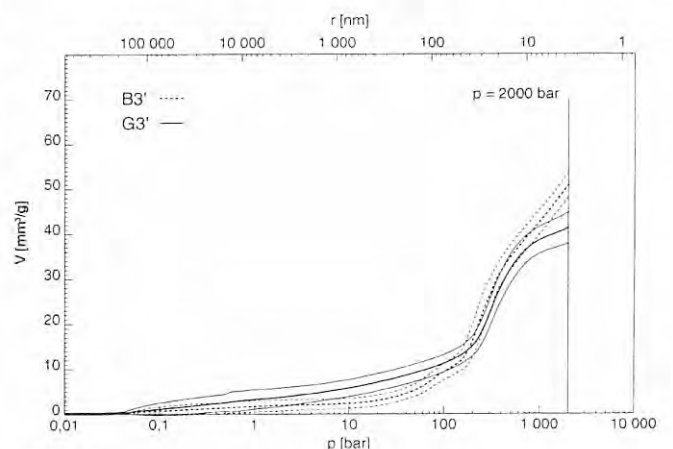


Abb. 14

Mittelwertkurven mit Streuband für die unterschiedlich zerkleinerten Proben Bohrkern B3' und Granulat G3' (einheitliche individuelle Trocknung mit Lösemittelaustausch/60 °C)

Letztendlich wird für die Granulate ein kleineres Gesamtporenvolumen erhalten als für die Bohrkern. Erklärungen für diese Effekte sind:

- Das Granulat hat eine rauhere äußere Oberfläche als die Bohrkern. Dadurch können große Poren vorgetäuscht werden, die bei niedrigen Drücken mit Quecksilber gefüllt und mitgemessen werden.
- Es ist nicht auszuschließen, dass die Granulatstücke trotz sorgfältiger Arbeit beim Füllen des Messgefäßes nicht vollständig mit Quecksilber umhüllt sind und so im Niederdruckbereich ein Zwischenkornvolumen mitgemessen wird.
- Beim Brechen des Materials zu Granulat können Wände zwischen den Poren zerstört werden, was zu einem höheren Anteil an großen Poren im Material führt. Möglicherweise entstehen auch so große Poren, die außerhalb des Messbereiches von 0,03 bzw. 0,1 bar (245 bzw. 74 μm) liegen, so dass ein geringeres Gesamtporenvolumen gefunden wird.
- Der gleiche Effekt kann sich auch durch das Öffnen geschlossener Poren und kleinster Hohlräume, die normalerweise nicht für das Quecksilber zugänglich sind, bzw. das Aufbrechen von Blockaden im Porensystem während der Zerkleinerung des Materials ergeben.
- Enge Poreneingänge von Tintenfassporen können beim Granulat aufgebrochen sein, so dass die dahinter liegenden großen Poren schon bei kleineren Drücken zugänglich werden oder sich auch außerhalb des Messbereiches befinden.
- Bedingt durch den Herstellungsprozess ist beim Granulat die ursprüngliche Zusammensetzung verändert (siehe Abschnitt 4.2.2). Beim Brechen bildet sich ein Feinanteil (Korngröße < 3 mm), der größtenteils aus poröser Zementsteinmatrix besteht. Er wird beim anschließenden Sieben abgetrennt. Deshalb liegt in den G-Proben ein anderes Zuschlag/Zementstein-Verhältnis vor als im ursprünglich hergestellten Mörtel. Das Granulat ist Zementstein abgereichert. Dadurch vermindert sich im Vergleich zu den Bohrkernen, die die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials haben, das erfassbare Gesamtporenvolumen.
- Bei der Erzeugung einzelner Probekörper durch Bohren können Poreneingänge durch feinsten Abrieb verstopft bzw. partiell verkleinert werden, so dass diese erst bei höheren Drücken gemessen werden.
- Unter den gewählten Messbedingungen für die Geschwindigkeit der Druckerhöhung und die Gleichgewichtszeit kann eine Eindringhemmung des Quecksilbers in die kompakten Probekörper der Bohrkern vorliegen. Das Porensystem wird erst, wie bei den B-Proben gefunden, bei höheren Drücken für das Quecksilber zugänglich (siehe Abschnitt 2.2).

Bei den restfeuchten Proben 2 sind im Rahmen der statistischen Unsicherheit keine Unterschiede zwischen Granulat und Bohrkern erkennbar (Abb. 15, Tabelle 7). Es werden etwa gleich große Gesamtporenvolumen erhalten. Die Unterschiede in der Probengeometrie werden offensicht-

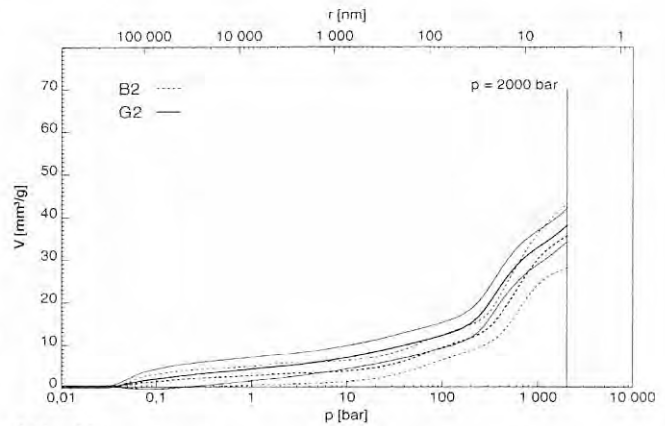


Abb. 15 Mittelwertkurven mit Streuband für die unterschiedlich zerkleinerten Proben Bohrkern B2 und Granulat G2 (Vakuumtrocknung)

lich von Effekten überlagert, die von den hohen unterschiedlichen Feuchtegehalten der Proben verursacht werden (siehe Abschnitt 5.3.1).

Die Wiederholstreuungen des Gesamtporenvolumens zeigen bei allen Proben 1, 2 und 3 die Tendenz, bei den Granulaten (2,5 bis 3 mm^3/g) etwas besser (niedriger) als bei den Bohrkernen (4 mm^3/g) zu sein (Tabelle 7). Die Unterschiede lassen sich mit der Heterogenität des Mörtels erklären. Bei den B-Proben besteht eine Messprobe aus einzelnen Bohrkernen (je nach Einwaage ein bis fünf Stück), d. h. einem bestimmten Volumenanteil der Probe. Wohingegen beim Granulat eine Messprobe verwendet wird, die durch Teilung des gesamten Volumens der Probe entsteht. Inhomogenitäten des Materials wirken sich daher bei den Bohrkernen deutlicher aus.

Mit Ausnahme von B2 sind die Vergleichstreuungen unabhängig von der Probengeometrie etwa gleich groß (4 mm^3/g für Proben 1 und 2 bzw. 6 mm^3/g für Proben 3). Die Probe B2 hat eine besonders hohe Vergleichstreuung (8 mm^3/g), die vermutlich, wie bereits in Abschnitt 5.3.1.1 diskutiert, mit den unterschiedlichen Feuchtegehalten der Messproben in den einzelnen Laboren zusammenhängt.

Für den Median werden trotz der unterschiedlichen Verläufe der p-V-Kurven keine eindeutigen Abhängigkeiten von der Probengeometrie gefunden (Tabelle 8). Die Wiederholstreuungen sind auch hier für das Granulat mit 1 bis 2 nm etwas kleiner als für die Bohrkern mit 2 bis 3 nm.

5.4 Einfluss der Probenvorbereitung auf die Rohdichte

Die Rohdichten werden von der Vorbehandlung der Proben beeinflusst (Tabelle 9). Für die gefundenen Zusammenhänge gibt es zwei naheliegende Erklärungen:

- Die restfeuchten Proben B2 und G2 weisen im Vergleich zu den trockenen Proben eine größere Rohdichte auf. Denn aufgrund ihres höheren Wassergehalts hat das gleiche Probenvolumen eine höhere Masse.
- Bei den trockenen Proben wird für G1 und G3 eine größere Rohdichte gefunden als für B1 und B3. Das kann durch die Zementsteinabreicherung des Granu-

lates verursacht werden (siehe Abschnitt 4.2.2). Außerdem kann, wie es sich durch die Unterschiede der Porenvolumenverteilungen von G- und B-Proben andeutet (siehe Abschnitt 5.3.2), im Granulat auch ein höherer Anteil großer Poren, die zum Zeitpunkt der Wägung schon mit Quecksilber gefüllt sind, vorliegen.

Die Rohdichte ist für alle Proben präzise zu messen (Wiederholstreuung 0,02 bis 0,03 g/cm³, Vergleichstreuung 0,03 bis 0,04 g/cm³), obwohl messtechnische Unterschiede, wie Anfangs- und Endpunkt der Makroporenbestimmung und die Berechnung der Rohdichte mit gerundeten Werten für die Quecksilberdichte, von vornherein als Bestandteil der Verfahrensstreuung in Kauf genommen werden.

Die Berechnung der Rohdichte mit gerundeten Werten für die Dichte des Quecksilbers hat nur einen vernachlässigbar kleinen Einfluss auf die Verfahrenspräzision. Wenn die Rohdichte mit exakten und der jeweiligen Raumtemperatur entsprechenden Werten für die Quecksilber-

dichte berechnet wird, verschiebt sich das Ergebnis höchstens um 0,5 % in die gleiche Richtung. Beispielrechnungen für Probe G1 sind in *Tabelle 10* zusammengestellt.

5.5 Einfluss der Einwaage auf das Gesamtporenvolumen und den Median

Das umfangreiche Datenmaterial der 32 Labore ermöglichte eine zusätzliche Auswertung im Hinblick auf die Abhängigkeit der Ergebnisse von der Einwaage der Messprobe. Sie erfolgte wie in Abschnitt 4.6 beschrieben für die Proben B1 und G1, die in der Gesamtauswertung aller Labore die geringsten Streuungen aufweisen. Pro untersuchter Einwaagegruppe konnten nach dem Aussortieren der ausgesonderten Werte und Ausreißer fünf bis elf Labore in die Auswertung einbezogen werden. Durch die kleine Teilnehmerzahl je Gruppe sind die Ergebnisse nur als tendenzielle Aussagen zu betrachten.

Tabelle 10

Beispiele zur Berechnung der Rohdichte von Probe G1 mit gerundeten und exakten Werten für die Quecksilberdichte

Labor/Messprobe	Angaben des Messlabors			mit exakter Hg-Dichte [144] berechnete Werte	
	Raumtemperatur [°C]	Hg-Dichte [g/cm ³]	G1-Rohdichte [g/cm ³]	Hg-Dichte [g/cm ³]	G1-Rohdichte [g/cm ³]
4/G1-1	24	13,6	2,16	13,5361	2,15
4/G1-2	25	13,6	2,27	13,5336	2,26
8/G1-1	23	13,54	2,28	13,5385	2,28
8/G1-3	22	13,54	2,26	13,5410	2,26
13/G1-1	22	13,6	2,31	13,5410	2,30
13/G1-2	21	13,6	2,29	13,5434	2,28
14/G1-1	25	13,6	2,23	13,5336	2,22
14/G1-4	24	13,6	2,23	13,5361	2,22
19/G1-1	21	13,5335	2,19	13,5434	2,19
22/G1-1	27	13,6	2,23	13,5287	2,22
22/G1-3	25	13,6	2,26	13,5336	2,25
22/G1-5	23	13,6	2,25	13,5385	2,24
23/G1-1	22	13,5462	2,25	13,5410	2,25

Tabelle 11

Ergebnisse der statistischen Auswertung für das Gesamtporenvolumen für Messproben mit unterschiedlichen Einwaagen

Probe	Masse der Messprobe	Anzahl der Labore i	Anzahl der Messungen	Mittelwert X	Wiederholstreuung S _r		Zwischenlaborstreuung S _b		Vergleichstreuung S _r	
				mm ³ /g	mm ³ /g	%	mm ³ /g	%	mm ³ /g	%
	g									
B1	≤ 5	11	43	59,52	5,236	8,80	1,532	2,57	5,455	9,17
B1	5–10	6	26	60,72	2,681	4,42	2,014	3,32	3,353	5,52
B1	≥ 10	7	29	57,82	3,018	5,22	0	0	2,955	5,11
G1	≤ 5	10	41	50,41	3,180	6,31	2,790	5,54	4,231	8,39
G1	5–10	5	21	47,29	2,284	4,83	0,961	2,03	2,478	5,24
G1	≥ 10	7	30	45,65	1,912	4,19	2,012	4,41	2,776	6,08

Tabelle 12

Ergebnisse der statistischen Auswertung für den Median für Messproben mit unterschiedlichen Einwaagen

Probe	Masse der Messprobe	Anzahl der Labore i	Anzahl der Messungen	Mittelwert X	Wiederholstreuung S _r		Zwischenlaborstreuung S _o		Vergleichstreuung S _R	
	g				mm	mm	%	mm	%	mm
B1	≤ 5	12	49	41,3	3,83	9,3	0,83	2,0	3,92	9,5
B1	5–10	6	26	42,3	2,47	5,8	2,77	6,5	3,71	8,8
B1	≥ 10	7	29	42,3	2,23	5,3	0,17	0,4	2,23	5,3
G1	≤ 5	10	41	37,6	1,66	4,4	2,68	7,1	3,15	8,4
G1	5–10	5	21	37,4	1,57	4,2	2,50	6,7	2,95	7,9
G1	≥ 10	7	30	36,0	1,05	2,9	0,62	1,7	1,22	3,9

Die Ergebnisse der numerischen Auswertung nach ISO 5725 [52] für das Gesamtporenvolumen und den Median sind in den Tabellen 11 und 12 zusammengestellt. Einzelwerte, Streuungen und Ausreißer veranschaulichen die Grafiken in den Anhängen E und F.

Das Gesamtporenvolumen wird von der Masse der Messproben beeinflusst. Es zeigt den Trend, mit zunehmender Einwaage kleiner zu werden. Der Median ändert sich bei verschiedenen Einwaagen nicht.

Die Wiederholstreuung beider Größen ist bei höheren Einwaagen besser. Für Einwaagen $m_{\text{Messprobe}} > 5$ g sinkt sie für das Gesamtporenvolumen von 5 auf 3 mm³/g bei den Messproben B1 und von 3 auf 2 mm³/g bei G1. Beim Median nimmt sie von 4 auf 2 nm für B1 und von 2 auf 1 nm für G1 ab. Als Ursache für diesen Befund kann die Heterogenität des Materials angesehen werden, die bei Messproben kleiner Einwaage verstärkt bemerkbar wird.

Denn bei einer kleinen absoluten Einwaage werden nur ein Bohrkern bzw. wenige Granulatstücke, die unterschiedliche Anteile an großen Zuschlagkörnern enthalten können, verwendet. Dadurch kann sich das Verhältnis von porösem Zementstein zu quasi-unporösem Zuschlagkorn bei jeder Messprobe deutlich unterscheiden. Durch größere Einwaagen werden diese Unterschiede zwischen den einzelnen Körnern ausgeglichen. Ähnliche Effekte können auch durch geschlossene Poren im Material verursacht werden. Diese Materialinhomogenitäten wirken sich zudem aufgrund der unterschiedlichen Probenahmetechnik beim Bohrkern deutlicher aus als beim Granulat (siehe Abschnitt 5.3.2).

Da sich Materialinhomogenitäten vor allem in der Wiederholstreuung niederschlagen, zeigt die Zwischenlaborstreuung in Abhängigkeit von der Einwaage keinen eindeutigen Trend.

6 Zusammenfassung

Ziel der Untersuchungen war es, die Präzision des Messverfahrens Quecksilberporosimetrie für die Materialklasse Zementmörtel in einem Ringversuch zu ermitteln. Dazu erfolgte die Bestimmung methoden- und stoffspezifischer Maßzahlen, die die Wiederholbarkeit innerhalb eines Labors sowie die Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Laboren ausdrücken (Wiederhol- und Vergleichstreuung). Zusätzlich wurde der Einfluss der Probenvorbereitung (Trocknung und Zerkleinerung) und der Einwaage auf die Messergebnisse untersucht.

Als Probenmaterial diente ein Zementmörtel (CEM I 42,5, Wasser/Zementwert 0,44, Sand mit 4 mm Größtkorn), aus dem im Alter von 91 Tagen sechs unterschiedliche Proben für den Ringversuch hergestellt wurden. Es waren 10 mm Bohrkern und ein 3–8 mm Granulat. Sie wurden jeweils mit drei verschiedenen Verfahren (105 °C-Trocknung, Vakuumbehandlung, individuelle Trocknung im Messlabor) getrocknet.

Am Ringversuch beteiligten sich 32 Labore aus 30 Forschungsinstituten von Hochschulen, der Industrie, Materialprüfanstalten und Porosimeterherstellern. Sie führten an jeder Probe vier „unfallfreie“ Quecksilberintrusionsmes-

sungen nach DIN 66 133 [53] durch und ermittelten dabei zusätzlich die Rohdichte. Die Bedingungen für die Teilung und Vorbereitung der Proben sowie die Reihenfolge und den Enddruck der Messungen waren in einer Vorschrift vorgegeben bzw. wurden vor der statistischen Auswertung normiert. Alle anderen Arbeitsschritte, wie die Wahl der Einwaage, die Durchführung der Niederdruckmessung, die Geschwindigkeit der Druckerhöhung und die Korrektur der Messwerte, sollten nach der laborüblichen Vorgehensweise durchgeführt werden. Diese geräte- und laborspezifischen Arbeitsbedingungen sind somit Bestandteile der Streuung des Messverfahrens.

Die statistische Auswertung des Ringversuchs erfolgte für jede Probe für die Größen Gesamtporenvolumen, Median und Rohdichte nach ISO 5725 [52]. Um zusätzlich den Gesamtverlauf der Druck-Volumen-Kurven bewerten zu können, wurde eine Prozedur zur Berechnung von Labor- und Gesamtmittelwertkurven mit Streubändern entwickelt.

Die Druck-Volumen-Kurven liefern ein vollständiges Bild der kompletten Porenvolumenverteilung und visualisieren den Einfluss der versuchstechnischen Parameter. Dabei werden in bestimmten Porenradialbereichen Veränderungen

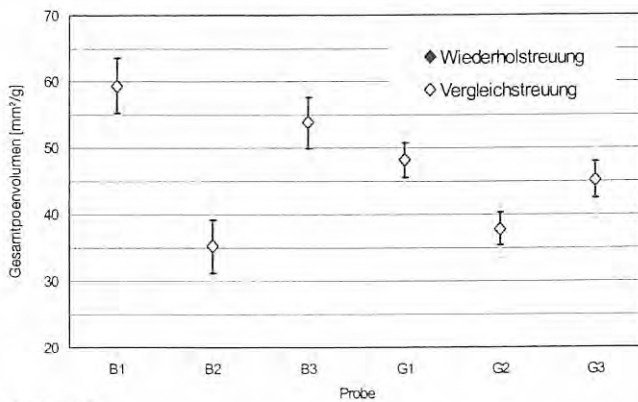


Abb. 16 Mittelwerte, Wiederholstreuungen und Vergleichstreuungen des Gesamtporenvolumens

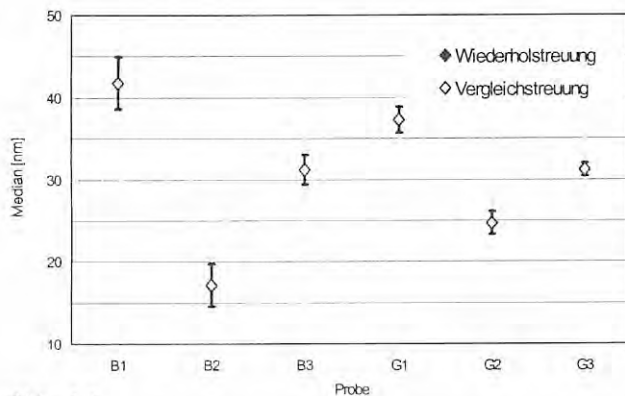


Abb. 17 Mittelwerte, Wiederholstreuungen und Vergleichstreuungen des Medians

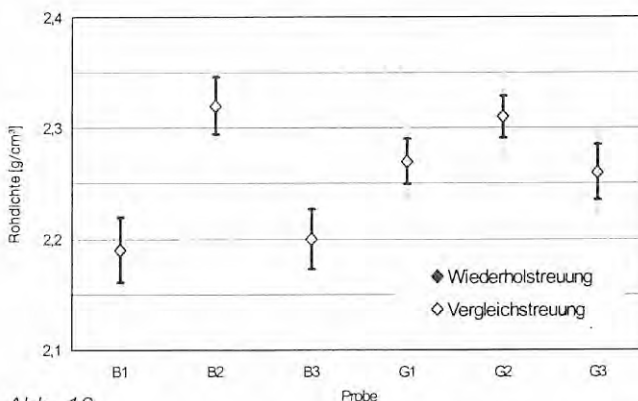


Abb. 18 Mittelwerte, Wiederholstreuungen und Vergleichstreuungen der Rohdichte

sichtbar, die sich in den numerischen Kenngrößen nicht widerspiegeln. Die geometrische Kurvenform stellt eine Art Fingerabdruck des untersuchten porösen Materials dar.

Die Präzision des Verfahrens Quecksilberporosimetrie an Zementmörtel ist als gut einzuschätzen. Zur Veranschaulichung sind in den Abb. 16 bis 18 für alle Proben die Mittelwerte der Messgrößen mit ihren Wiederhol- und Vergleichstreuungen zusammengestellt. Die Vergleichstreuungen haben mehrheitlich einen anderthalb- bis zweifachen Wert der Wiederholstreuungen. In Einzelfällen ist die Vergleichstreuung aufgrund einer sehr kleinen Zwischenlaborstreuung nur wenig größer als die Wiederholstreuung.

Beides ist ein Zeichen dafür, dass die Verfahrenspräzision von der Heterogenität des untersuchten Materials beeinflusst wird.

Ein Einfluss der eingesetzten Messgeräte und anderer labor-spezifischer Messbedingungen auf die Verfahrenspräzision kann mit Ausnahme der Einwaage nicht festgestellt werden.

Verschiedene Trocknungsverfahren und daraus folgend unterschiedliche Feuchtegehalte der Proben haben einen wesentlichen Einfluss auf die Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie. Das Gesamtporenvolumen und die Porenvolumenverteilung des Mörtels verändern sich in Abhängigkeit von der Trocknungsmethode in gleicher Art und Weise wie beim Zementstein [49]. So weisen die bei 105 °C vorbehandelten Proben mit der geringsten Restfeuchte das größte Porenvolumen und eine Verschiebung des Verteilungsmaximums zu größeren Porenradien auf.

Das Messverfahren Quecksilberporosimetrie ist präziser, wenn Proben mit geringem Restwassergehalt ($\leq 1\%$) gemessen werden. Ein Vergleich von Ergebnissen sollte möglichst nur an Proben erfolgen, die nach einem einheitlichem Verfahren getrocknet worden sind. Wenn verschiedene Verfahren Anwendung finden, ist darauf zu achten, dass Proben gleicher, möglichst geringer Restfeuchte erzeugt werden. Bei einer genügend großen Anzahl von Einzelmessungen und unter Einkalkulierung eines größeren Streubereichs können die Messwerte dann verglichen werden.

Ein Einfluss der durch unterschiedliche Zerkleinerungsverfahren erzeugten verschiedenen Probengeometrien auf die Porenverteilung und das Gesamtporenvolumen wird bei trockenen Proben (Restwassergehalt $\leq 1\%$) nachgewiesen. Für die Bohrkernproben ist charakteristisch, dass sie im Unterschied zum Granulat im Bereich größerer Porenradien nur geringe Porenvolumenanteile, aber ein höheres Gesamtporenvolumen aufweisen. Bei restfeuchten Proben verwischen sich die Unterschiede und werden von anderen Messfehlern überlagert.

Das Quecksilberintrusionsverfahren ist bei der Messung von Granulatproben geringfügig präziser. Mit Kenntnis ähnlicher Befunde an Naturstein [50], Zementstein [27] und Beton [46] ergibt sich die Schlussfolgerung, dass die durch die Probengeometrie hervorgerufenen Effekte vermutlich nicht materialspezifisch, sondern allgemeiner Natur sind. Wenn diese Unterschiede bewusst sind, kann sich die Wahl der Zerkleinerungsmethode nach den praktischen Möglichkeiten im Labor richten. Ein Vergleich von Messwerten sollte aber an Proben gleicher Geometrie erfolgen.

Die Präzision der Quecksilberporosimetrie ist von der Masse der Messproben abhängig. Ihre Einwaage sollte größer als 5 g sein, um die Materialinhomogenitäten des Zementmörtels ausreichend kompensieren zu können.

Die pyknometrische Rohdichtebestimmung mit Quecksilber vor der eigentlichen Intrusionsmessung ist ein präzises Verfahren. Die Messwerte werden durch die unterschiedliche Probenpräparation beeinflusst, ihre Streuungen hingegen nicht.

Die ermittelten Ergebnisunsicherheiten sind nicht als reine Verfahrenscharakteristika, wie sie etwa durch Messungen an Referenzmaterialien erhalten werden [69], zu verstehen. Denn die Streukomponente der Inhomogenität des Materials geht immer mit in die Präzision ein. Die ermittelten Streuungen gelten exakt nur für die untersuchte Materialklasse, d. h. einen Zementmörtel dieser Zusammensetzung.

Auf der Grundlage der ermittelten Präzision können die Labore für ihre Einzelmessungen an Mörteln vergleichbarer Zusammensetzung Ergebnisunsicherheiten angeben. Die Ergebnisunsicherheit S gemäß [135] ergibt sich bei einer Bestimmung des Mittelwertes \bar{X} aus k Einzelmessungen aus Formel (3).

$$S^2 = S_b^2 + \frac{1}{k} S_r^2 \quad (3)$$

$$S^2 = S_R^2 = S_b^2 + S_r^2 \quad \text{für } k = 1 \quad (4)$$

$$S = S_b \quad \text{für } k \gg 1 \quad (5)$$

Darin sind S_b die Zwischenlaborstreuung und S_r die Wiederholstreuung des Messverfahrens (siehe Abschnitt 4.7.3). Als Spezialfall folgt für $k = 1$, dass die Ergebnisunsicherheit gleich der Vergleichstreuung ist (4). Für den Fall sehr vieler Einzelmessungen ist die Ergebnisunsicherheit gleich der Zwischenlaborstreuung (5).

7 Danksagung

Die Autoren des vorliegenden Berichtes bedanken sich bei allen Teilnehmern des Ringversuchs für die Durchführung einer Vielzahl von Quecksilberintrusionsmessungen, die Einhaltung der Arbeitsvorschriften und die anregenden Diskussionen der Ergebnisse.

Weiterhin gilt unser Dank den Mitarbeitern und ehemaligen Mitarbeitern des *Laboratoriums BAM-VII.11 Physikalische und chemische Eigenschaften von Baustoffen* für die Unterstützung in allen Phasen der Arbeit. *Herrn J. Götze* und *Herrn C. Prinz* sei für ihren stetigen Einsatz bei zusätzlichen experimentellen Arbeiten und der Aufbereitung des umfassenden Datenmaterials gedankt.

8 Literatur

- [1] *D. N. Winslow, S. Diamond:*
A mercury porosimetry study of the evaluation of porosity in portland cement
J. of Materials, JMLSA, 5 (1970) 3, 564-585
- [2] *B. Lichtner, J. Hundt:*
Porositätsmessungen an Zementmörtel und Beton
Tonind.-Ztg. 96 (1972) 8, 232-236
- [3] *A. B. Auskern, W. H. Horn:*
Capillary porosity in hardened cement paste
J. of Testing and Evaluation, JTEVA, 1 (1973) 1, 74-79
- [4] *E. J. Sellevold:*
Mercury porosimetry of hardened cement paste cured or stored at 97 °C
Cem. Con. Res. 4 (1974) 399-404
- [5] *J. Hundt:*
Wärme- und Feuchtigkeitsleitung in Beton unter Einwirkung eines Temperaturgefälles
BAM-Bericht Nr. 36, Hrsg.: Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin
1976, S. 18-19, 54-62
- [6] *H. Romberg:*
Zementsteinporen und Betoneigenschaften
Beton-Information 18 (1978) 5, 50-55
- [7] *U. Schneider, U. Diederichs, K. Hinrichsmeyer:*
Nachweis von Strukturveränderungen beim Erhitzen von Zementstein und Mörtel durch Quecksilberporosimetrie
TIZ-Fachberichte 107 (1983) 2, 102-109
- [8] *R. F. Feldman:*
Pore structure damage in blended cements caused by mercury intrusion
J. Am. Cer. Soc. 67 (1984) 30-33
- [9] *B. K. Marsh, R. L. Day:*
Some difficulties in the assessment of porestructure of high performance blended cement pastes
Mat. Res. Soc. Symp. Proceedings 42 (1985), 113-121
- [10] *B. K. Marsh, R. L. Day, D. G. Bonner:*
Pore structure characteristics affecting the permeability of cement paste containing fly ash
Cem. Con. Res. 15 (1985) 1027-1038
- [11] *H. Cheng-yi, R. F. Feldman:*
Influence of silica fume on the microstructural development in cement mortars
Cem. Con. Res. 15 (1985) 285-294
- [12] *D. Shi, D. N. Winslow:*
Contact angle and damage during mercury intrusion into cement paste
Cem. Con. Res. 15 (1985) 645-654
- [13] *H. Köster, I. Odler:*
Investigations on the structure of fully hydrated portland cement and tricalcium silicate pastes
Cem. Con. Res. 16 (1986) 207-214, 893-901
- [14] *S. Li, D. M. Roy:*
Investigation of relation between porosity, pore structure, and Cl-diffusion of fly ash and blended cement pastes
Cem. Con. Res. 16 (1986) 749-759
- [15] *U. Costa, F. Massazza:*
Remarks on the determination of the pore distribution of portland and pozzolanic cement pastes
Proceedings of the first International Congress of RILEM on Pore Structure and Construction
Materials Properties, Vol. 1, Ed.: J. C. Maso, Chapman and Hall, London, New York 1987, pp 159-166
- [16] *R. L. Day, B. K. Marsh:*
Measurement of porosity in blended cement pastes
Cem. Con. Res. 18 (1988) 63-73
- [17] *V. E. Penttala:*
Effects of microporosity on the compression strength and freezing durability of high-strength concretes
Magazine of Concrete Research 41 (1989) 148, 171-181
- [18] *A. Goldman, A. Bentur:*
Bond effects on high-strength silica fume concretes
ACI Materials Journal 86 (1989) 5, 440-447
- [19] *U. Schneider, H. J. Herbst:*
Porositätskennwerte von Beton
TIZ International, Powder-Magazine 113 (1989) 4, 311-321
- [20] *W. Hansen, Y. Abdel-Jawad:*
Pore structure of hydrated cement determined by mercury porosimetry and nitrogen sorption techniques
Mat. Res. Soc. Symp. Proceedings 137 (1989), 105-118
- [21] *M. Moukwa:*
Characteristics of the attack of cement paste by MgSO₄ and MgCl₂ from the pore structure measurements
Cem. Con. Res. 20 (1990) 148-158
- [22] *K. O. Kjellsen, R. J. Detwiler, O. E. Gjorv:*
Pore structure of plain cement pastes hydrated at different temperatures
Cem. Con. Res. 20 (1990) 927-933
- [23] *D. Winslow, D. Liu:*
The pore structure of paste in concrete
Cem. Con. Res. 20 (1990) 227-235
- [24] *E. Senbetta, W. L. Dolch:*
The effects on cement paste of treatment with an extended set control admixture
Cem. Con. Res. 21 (1991) 750-756
- [25] *N. Bunke (Zusammenstellung):*
Prüfung von Beton – Empfehlungen und Hinweise als Ergänzung zu DIN 1048
Schriftenreihe des Deutschen Ausschuss für Stahlbeton, Heft 422, Beuth Verlag GmbH, Berlin 1991, S. 38-40
- [26] *R. A. Cook, K. C. Hover:*
Experiments on the contact angle between mercury and hardened cement paste
Cem. Con. Res. 21 (1991) 1165-1175
- [27] *N. Hearn, R. D. Hooton:*
Sample mass and dimension effects on mercury intrusion porosimetry results
Cem. Con. Res. 22 (1992) 970-980
- [28] *Sh. L. Sarkar, J. Beaulieu:*
Microstructural evaluation of a concrete overpass system during rehabilitation
Cem. Con. Res. 23 (1993) 874-884
- [29] *B. Meng:*
Charakterisierung der Porenstruktur im Hinblick auf die Interpretation von Feuchttransportvorgängen
Aachener Beiträge zur Bauforschung, Band 3, Hrsg.: P. Schießl, H. R. Sasse, Institut für Bauforschung der RWTH Aachen (ibac), Verlag der Augustinus Buchhandlung, Aachen 1993
- [30] *F. Ph. Jacobs:*
Permeabilität und Porengefüge zementgebundener Werkstoffe
Building Materials Reports No.: 7, Hrsg.: F. H. Wittmann, AEDIFICATIO Verlag, Freiburg i. Br. 1994

- [31] *K. Rübner, C. Schmidt:*
The microstructure of high-strength mortars and concretes
Fresenius J Anal Chem 349 (1994) 243-245
- [32] *Z. Liu, D. Winslow:*
Sub-distributions of pore-size: a new approach to correlate pore structure with permeability
Cem. Con. Res. 25 (1995) 4, 769-778
- [33] *M. Cheyrezy, V. Maret, L. Frouin:*
Microstructural analysis of RPC (reactive powder concrete)
Cem. Con. Res. 25 (1995) 7, 1491-1500
- [34] *R. Härdtl:*
Veränderung des Betongefüges durch die Wirkung von Steinkohlenflugasche und ihr Einfluß auf die Betoneigenschaften
Schriftenreihe des Deutschen Ausschuß für Stahlbeton, Heft 448, Beuth Verlag GmbH, Berlin 1995
- [35] *H. S. Müller, K. Rübner:*
High-strength concrete – microstructural characteristics and related durability aspects
Proceedings of the International RILEM Workshop on Durability of High Performance Concrete, Wien, 14.-15.2.1994, Ed.: H. Sommer, RILEM Secrétariat Général, Cachan Cedex 1995, pp 23-37
- [36] *H. Kukko:*
Frost effects on the microstructure of high strength concrete
Proceedings of the International RILEM Workshop on Durability of High Performance Concrete, Wien, 14.-15.2.1994, Ed.: H. Sommer, RILEM Secrétariat Général, Cachan Cedex 1995, pp 100-108
- [37] *D. Hoffmann, K. Niesel:*
Relationship between mechanical characteristics and the pore structure of building materials
Silicates Industriels 61 (1996) 11/12, 253-261
- [38] *K. Rübner, F. Jacobs:*
Quecksilberporosimetrie an zementgebundenen Werkstoffen
VIII. Workshop über die Charakterisierung von feinteiligen und porösen Festkörpern der POROTEC GmbH, Bad Soden, 5.-6.11.1996
- [39] *Md. A. I. Laskar, R. Kumar, B. Bhattacharjee:*
Some aspects of evaluation of concrete through mercury porosimetry
Cem. Con. Res. 27 (1997) 1, 93-105
- [40] *A. K. Suryavanshi, R. N. Swamy:*
An evaluation of controlled permeability formwork for long-term durability of structural concrete elements
Cem. Con. Res. 27 (1997) 7, 1047-1060
- [41] *A. B. Abell, K. L. Willis, D. A. Lange:*
Mercury intrusion porosimetry and image analysis of cement-based materials
J. Colloid Interface Sci. 211 (1999) 39-44
- [42] *R. A. Cook, K. C. Hover:*
Mercury porosimetry of hardened cement pastes
Cem. Con. Res. 29 (1999) 933-943
- [43] *N. Yuasa, Y. Kasai, I. Matsui:*
Inhomogeneous distribution of moisture content and porosity in concrete
Proceedings of the International Conference on Concrete Durability and Repair Technology, Dundee, 8.-10.9.1999, Ed.: R. K. Dhir, M. J. McCarthy, Thomas Telford, London 1999, pp 93-101
- [44] *T. H. Wee, S. F. Wong, H. B. Lim, P. K. Mah, K. S. Chia:*
Performance of blended cement concretes in a marine environment
Proceedings of the International Seminar on Extending Performance of Concrete Structures, Dundee, 7.9.1999, Ed.: R. K. Dhir, P. A. J. Tittle, Thomas Telford, London 1999, pp 261-271
- [45] *K. Rübner, G. Mellmann:*
Pore structure of concrete with recycling aggregates
37th IUPAC Congress, 27th GDCh General Meeting, Berlin, 14.-19.8.1999
- [46] *K. G. Böttger:*
Einfluss der Präparation auf die Ergebnisse der Hg-Druckporosimetrie von Zementmörteln und Beton
Tagungsbericht der Fachtagung Quecksilberporosimetrie an Baustoffen, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, 30.3.2000, S. 11-18
- [47] *M. Höpcke:*
Einfluß der Probenfeuchte auf die Erfassung und Charakterisierung der Porosität von Beton und Mörtel
Tagungsbericht der Fachtagung Quecksilberporosimetrie an Baustoffen, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, 30.3.2000, S. 19-26
- [48] *S. Hempel, R. Hempel, H. Schorn:*
Untersuchungen zur Nachbehandlungsempfindlichkeit von Betonen mit gefügemorphologischen Verfahren
Tagungsbericht der Fachtagung Quecksilberporosimetrie an Baustoffen, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, 30.3.2000, S. 71-77
- [49] *K. Hinrichsmeyer, S. Abdul-Maula, U. Diederichs, F. S. Rostásy:*
Quecksilberporosimetrie – Ringversuche an erhärtetem Zementstein
DFG-Bericht des Instituts für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, Braunschweig 1988, Az.: Ro 288/23-1
- [50] *F. Metz, D. Knöfel:*
Quecksilberdruckporosimetrie – Vergleichsmessungen an Natursteinproben zur Ermittlung der Wiederholbarkeit und der Vergleichbarkeit
Steinzerfall – Steinkonservierung
Jahresberichte 1989, Verlag Ernst & Sohn, Berlin 1991, S. 259-287
- [51] *K. Rübner:*
Quecksilberporosimetrie an zementgebundenen Werkstoffen
Jahresbericht 1996 der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Hrsg.: BAM, Wirtschaftsverlag NW, Verlag für neue Wissenschaft GmbH, Bremerhaven 1997, S. 86-87
- [52] ISO 5725:
Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results, December 1994
- [53] DIN 66 133:
Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion, Juni 1993
- [54] *H. L. Ritter, L. C. Drake:*
Pore size distribution in porous materials
Industrial and Engineering Chemistry 17 (1945), 782-786, 787-791

- [55] *E. W. Washburn:*
The dynamics of capillary flow
Physical Review Series XVII (1921) 3, 273-283
- [56] *J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger:*
Recommendations for the characterization of porous solids
Pure & Appl. Chem. 66 (1994) 8, 1739-1994
- [57] ASTM D4284:
Standard test method for determining pore volume distribution of catalysts by mercury intrusion porosimetry, ASTM Committee D-32, Vol. 05.03, 1994
- [58] ASTM D44044:
Standard test method for determination of pore volume and pore volume distribution of soil and rock by mercury intrusion porosimetry, ASTM Committee D-18, Vol. 04.08, 1994
- [59] ISO/WD 155 901-1:
Pore size distribution and porosity of solid materials. Evaluation by mercury porosimetry and gas sorption. Part 1: Mercury porosimetry, ISO/TC 24/SC, WG 3, January 1999
- [60] *J. Van Brakel, S. Modrý, M. Svatá:*
Mercury porosimetry: State of the art
Powder Technology 29 (1981) 1-12
- [61] *L. Moscou, S. Lub:*
Practical use of mercury porosimetry in the study of porous solids
Powder Technology 29 (1981) 45-52
- [62] *S. J. Gregg, K. S. W. Sing:*
Adsorption, surface area and porosity
2nd edition, Academic Press, London 1982, pp 173-194
- [63] *R. Sh. Mikhail, E. Robens:*
Microstructure and thermal analysis of solid surfaces
John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore 1983, pp 157-165
- [64] *E. Robens:*
Die Charakterisierung der Mikrostruktur von Feststoffoberflächen
Vakuum-Technik 38 (1989) 3-4, 76-89
- [65] *P. A. Webb, C. Orr:*
Analytical methods in fine particle technology
Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA 1997, pp 155-191
- [66] *C. A. Leòn y Leòn:*
New perspectives in mercury porosimetry
Advances in Colloid and Interface Science 76-77 (1998) 341-372
- [67] *H. M. Rootare, C. F. Prenzlow:*
Surface areas from mercury porosimeter measurements
J. Physical Chemistry 71 (1967) 8, 2733-2736
- [68] *H. Giesche:*
Special hysteresis effects in N₂-sorption and mercury-porosimetry measurements
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 431 (1996) 251-258
- [69] *B. Röhl-Kuhn, K. Meyer, P. Klobes, Th. Fritz:*
Neue zertifizierte Referenz-Materialien für die Methode Quecksilber-Intrusion
Tagungsbericht der Fachtagung Quecksilberporosimetrie an Baustoffen, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, 30.3.2000, S. 37-46
- [70] *R. F. Feldman:*
Density and porosity studies of hydrated portland cement
Cement Technology Jan./Feb. (1972) 5-14
- [71] *J. Adolphs, M. J. Setzer:*
Einfluß der Feuchte auf die Mesoporenstruktur von Zementstein
Beiträge der 1. Fachtagung Bauchemie, München, 21.-22.11.1997, Hrsg.: GDCh-Fachgruppe Bauchemie, Redaktion: W. Hiller, GDCh-Monographie, Bd. 11, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Frankfurt 1998, S. 178-180
- [72] *M. J. Setzer, P. Heine, J. Adolphs:*
Quecksilberdruckporosimetrie, Kontaktwinkel und andere Eigenschaften von Zementstein bei verschiedenen Luftfeuchten
Tagungsbericht der Fachtagung Quecksilberporosimetrie an Baustoffen, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, 30.3.2000, S. 27-35
- [73] *R. A. Cook, K. C. Hover:*
Mercury porosimetry of cement-based materials and associated correction factors
ACI Materials Journal 90 (1993) 2, 152-161
- [74] *J. J. Beaudoin:*
Porosity measurement of some hydrated cementitious systems by high pressure mercury intrusion – microstructural limitations
Cem. Con. Res. 9 (1979) 771-781
- [75] *R. J. Good, R. Sh. Mikhail:*
The contact angle in mercury intrusion porosimetry
Powder Technology 29 (1981) 53-62
- [76] *N. McN. Alford, A. A. Rahman:*
An assessment of porosity and pore sizes in hardened cement pastes
J. of Materials Science 16 (1981) 3105-3114
- [77] *Yu. Butt, V. M. Kolbasov, L. E. Berlin, G. A. Mel'nitskij:*
An application of mercury porometry method to pore structure research of cement stone and clinker
Proceedings of the International Symposium RILEM/IUPAC on Pore Structure and Properties of Materials, Part II, Eds.: S. Modrý, M. Svatvá, Academia, Prague 1974, pp 407-414
- [78] DIN 18 555-3:
Prüfung von Mörteln mit mineralischen Bindemitteln: Bestimmung der Biegezugfestigkeit, Druckfestigkeit und Rohdichte, September 1982
- [79] *L. Zhang, F. P. Glasser:*
Critical examination of drying damage to cement pastes
Advances in Cement Research 12 (2000) 2, 79-88
- [80] *L. J. Parrott:*
Effect of drying history upon the exchange of pore water with methanol and upon subsequent methanol sorption behaviour in hydrated alite paste
Cem. Con. Res. 11 (1981) 651-658
- [81] *M. Moukwa, P.-C. Aitcin:*
The effect of drying on cement pastes pore structure as determined by mercury porosimetry
Cem. Con. Res. 18 (1988) 745-752
- [82] *M. Maultzsch:*
Die thermogravimetrische Analyse (TGA) in der Materialprüfung kunststoffmodifizierter Zementmörtel
Materialprüfung 30 (1988) 5, 157-161
- [83] *D. H. C. Harris, C. G. Windsor, C. D. Lawrence:*
Free and bound water in cement pastes
Magazine of Concrete Research 26 (1974) 87, 65-72

- [84] *S. Möhmel, W. Gessner, B. Ködderitzsch:*
A comparison of two different methods for stopping the hydration of mono calcium aluminate at 20 °C
Proceedings of the 10th Intern. Congress on the Chemistry of Cement, Göteborg 1997, Vol. 3, Nr. 3V018
- [85] *A. Kumar, D. M. Roy:*
The effect of desiccation on the porosity and pore structure of freeze dried hardened portland cement and slag-blended pastes
Cem. Con. Res. 16 (1986) 74-78
- [86] *L. Konecny, S. J. Naqvi:*
The effect of different drying techniques on the pore size distribution of blended cement mortars
Cem. Con. Res. 23 (1993) 1223-1228
- [87] *W. Hansen, J. Almudaiheem:*
Pore structure of hydrated portland cement measured by nitrogen sorption and mercury intrusion porosimetry
Mat. Res. Soc. Symp. Proceedings 85 (1987) 105-114
- [88] *S. Bhattacharja, M. Moukwa, F. D'Orazio, J.-Y. Jehng, W. P. Halperin:*
Microstructure determination of cement pastes by NMR and conventional techniques
Advanced Cement Based Materials 1 (1993) 2, 67-76
- [89] *D. N. Winslow, C. W. Lovell:*
Measurements of pore size distributions in cements, aggregates and soils
Powder Technology 29 (1981) 151-165
- [90] *M. Beck:*
Untersuchungen zur Trocknung von Zementmörtelproben für die Quecksilberporosimetrie
Praktikumsarbeit, Technische Fachhochschule Berlin und Fachgruppe VII.1 der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin 1999
- [91] *F. Ehrenberg, U. Diederichs:*
Einfluß des Feuchtigkeitsgehaltes von Beton auf seine Porosität und seine Transportparameter
Forschungsarbeiten 1990-1994, Heft 109, Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz und Amtliche Materialprüfanstalt für das Bauwesen, Braunschweig 1994, S. 25-28
- [92] *Y. Ohama, K. Demura, K. Kobayashi, Y. Satoh, M. Morikawa:*
Pore size distribution and oxygen diffusion resistance of polymer-modified mortars
Cem. Con. Res. 21 (1991) 309-315
- [93] *A. Georgiades, Ch. Ftkos, J. Marinos:*
Effect of macropore structure on autoclaved aerated concrete shrinkage
Cem. Con. Res. 21 (1991) 655-662
- [94] *D. Hoffmann:*
Feuchtigkeit im Mauerwerk – Transportvorgänge, Schadensmechanismen und Sanierungen
Bericht 4. Hanseatischen Sanierungstage, 11.-13.11.1993, Kühlungsborn, Hrsg.: Feuchte- & Altbausanierung e.V., Fachverband für Bautenschutz, Berlin 1993
- [95] *I. L. Al-Qadi, R. E. Weyers, T. Dutta:*
Optimization of concrete drying temperature for monomer impregnation
J. Mater. Civ. Eng. 6 (1994) 1, 54-64
- [96] *F. S. Rostásy, R. Weiß, G. Wiedemann:*
Changes of pore structure of cement mortars due to temperature
Cem. Con. Res. 10 (1980) 1157-164
- [97] *S. Diamond, W. L. Dolch:*
Generalized log-normal distribution of pore sizes in hydrated cement paste
J. Colloid Interface Sci. 38 (1972) 1, 234-244
- [98] *H.-P. Wenzel:*
Veränderung in der Mikrostruktur von Festbeton infolge hydrothormaler Belastung
Betontechnik 2 (1988) 54-55
- [99] *O. A. Kayyali:*
Porosity of concrete in relation to the nature of paste-aggregate interface
Materials and Structures 20 (1987) 19-26
- [100] *E. Schober, B. Uhlig:*
Quecksilber-Druck-Porosimetrie – eine Methode zur Ermittlung der Porengrößenverteilungen bei silikatischen Baustoffen
Betontechnik 4 (1984) 104-107
- [101] *Y. Efes:*
Porengrößenverteilung von Mörteln nach Lagerung im Wasser und in einer Chloridlösung
Cem. Con. Res. 10 (1980) 231-242
- [102] *F. S. Rostásy, U. Schneider, G. Wiedemann:*
Behaviour of mortar and concrete at extremely low temperatures
Cem. Con. Res. 9 (1979) 365-376
- [103] *S. A. Touse, T. A. Bier, C. A. Knepfler, J. F. Young, R. L. Berger:*
Analyzing the pore structure of DSP cement pastes
The microreport 2 (1991) 1, 1-4
- [104] *B. K. Nyame:*
Permeability of normal and lightweight mortars
Magazine of Concrete Research 38 (1986) 130, 44-48
- [105] *J. Olek, M. D. Cohen, C. Lobo:*
Determination of surface area of portland cement and silica fume by mercury intrusion porosimetry
ACI Materials Journal 87 (1990) 5, 473-478
- [106] *M. Maage, J. Sliper, R. Grasdalen:*
Pore structure and porosity in concrete, characterized by mercury porosimetry and microscopy, correlated to frost resistance
Proceedings of RILEM/CNR Int. Symposium on Principles and Applications of Pore Structural Characterization, Milan, 26.-29.4.1983, Eds.: J. M. Haynes, P. Rossi-Doria, J. W. Arrowsmith Ltd., Bristol 1985, pp 463-475
- [107] *I. Odler, Y. Chen:*
Investigations on the aging of hydrated tricalcium silicate and portland cement pastes
Cem. Con. Res. 25 (1995) 5, 919-923
- [108] *J. Marchand, H. Hornain, S. Diamond, M. Pigeon, H. Guiraud:*
The microstructure of dry concrete products
Cem. Con. Res. 26 (1996) 3, 427-438
- [109] *H. W. Reinhardt, K. Gaber:*
From pore size distribution to an equivalent pore size of cement mortar
Materials and Structures 23 (1990) 3-15
- [110] *S. Diamond:*
A critical comparison of mercury porosimetry and capillary condensation pore size distributions of portland cement pastes
Cem. Con. Res. 1 (1971) 531-445
- [111] *B. E. I. Abdelrazig, J. H. Sharp, B. El-Jazairi:*
The microstructure and mechanical properties of mortars made from magnesia-phosphate cement
Cem. Con. Res. 10 (1989) 247-258

- [112] *V. E. Penttala:*
Nature of compression strength in concrete
Magazine of Concrete Research 44 (1992) 159, 87-106
- [113] *P. Parcevaux:*
Pore size distribution of portland cement slurries at very early stages of hydration (influence of curing temperature and pressure)
Cem. Con. Res. 14 (1984) 419-430
- [114] *L. E. Copeland, J. C. Hayes:*
Determination of non-evaporable water in hardened portland-cement paste
ASTM Bulletin 194 (1953) 70-74
- [115] *M. Rößler, I. Odler:*
Investigations on the relationship between porosity, structure and strength of hydrated portland cement pastes – I. Effect of porosity
Cem. Con. Res. 15 (1985) 320-330
- [116] *I. Odler, H. Köster:*
Investigations on the structure of fully hydrated portland cement and tricalcium silicate pastes – III. Specific surface area and permeability
Cem. Con. Res. 21 (1991) 975-982
- [117] *D. H. Bager, E. J. Sellevold:*
Mercury porosimetry of hardened cement paste: The influence of particle size
Cem. Con. Res. 5 (1975) 171-178
- [118] *H. Uchikawa, S. Hanehara, H. Hirao:*
Influence of microstructure on the physical properties of concrete prepared by substituting mineral powder for part of fine aggregate
Cem. Con. Res. 26 (1996) 1, 101-111
- [119] *M.-H. Zhang, O. E. Gjorv:*
Effect of silica fume on pore structure and chloride diffusivity of low porosity cement pastes
Cem. Con. Res. 21 (1991) 1006-1014
- [120] *A. Eckart, H.-M. Ludwig, J. Stark:*
Zur Hydratation der vier Hauptklinkerphasen des Portlandzementes
ZKG International 48 (1995) 8, 443-452
- [121] *P. R. Blankenhorn, D. P. Barnes, D. E. Kline, P. D. Cady:*
Residual porosity after impregnation of concrete with linseed oil/mineral spirits mixtures
Cem. Con. Res. 8 (1978) 161-168
- [122] *S. Diamond, D. Bonen:*
Microstructure of hardened cement paste – a new interpretation
J. Am. Cer. Soc. 76 (1993) 12, 2993-2999
- [123] *S. Diamond:*
Mercury porosimetry. An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials
Cem. Con. Res. 30 (2000) 1517-1525
- [124] *A. B. Auskern, W. H. Horn:*
Effect of curing conditions on the capillary porosity of hardened portland cement pastes
J. Am. Cer. Soc. 59 (1976) 1, 29-33
- [125] DIN EN 932-1:
Prüfverfahren für allgemeine Eigenschaften von Gesteinskörnungen, Teil 1: Probenahmeverfahren, November 1996
- [126] *K. Rübner:*
Einfluss der Probenpräparation auf die Ergebnisse von Porositätsmessungen an Mörtel und Beton
Materialprüfung, in Vorbereitung
- [127] *D. J. Cook, H. T. Cao, E. P. Coan:*
Pore structure development in portland/fly ash blends
Mat. Res. Soc. Symp. Proceedings 85 (1987), 201-212
- [128] *P. Nischer:*
Erhöhung der Beständigkeit von Betonbauwerken – Betontechnologische Einflußfaktoren
Betonwerk + Fertigteile-Technik (1987) 5, 341-351
- [129] *L. J. Parrott:*
Measurements and modelling of moisture, microstructure and properties in drying concrete
Proceedings of the first International Congress of RILEM on Pore Structure and Construction Materials Properties, Vol. 1, Ed: J. C. Maso, Chapman and Hall, London, New York 1987, pp 135-142
- [130] *F. W. Locher, W. Richartz, S. Sprung:*
Erstarren von Zement, Teil I: Reaktion und Gefügeentwicklung
Zement-Kalk-Gips 29 (1976) 10, 435-442
- [131] *F. Wittmann, G. Englert:*
Bestimmung der Mikroporenverteilung in Zementstein
Mater. Sci. Eng. 2 (1967) 14-20
- [132] *M. J. Setzer:*
Interaction of water with hardened cement paste
Conference on Advances in Cementitious Materials, Gaithersburg 1990, Ed. S. Mindess, Ceramic Transactions, Vol. 16, American Ceramic Society, Westerville 1991, pp 415-439
- [133] *K. Rübner, Th. Fritz, F. Jacobs:*
Ringversuch zur Quecksilberporosimetrie an Zementmörtel – Voruntersuchungen Zwischenbericht, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin und Technische Forschung und Beratung für Zement und Beton, Wildegg, Februar 1998
- [134] DIN EN 196-1:
Prüfverfahren für Zement, Teil 1: Bestimmung der Festigkeit, Mai 1995
- [135] ISO/IEC Guide 43-1:
Proficiency testing by interlaboratory comparisons, part 1, 1999
- [136] *A. Momber:*
Quecksilberporosimetriemessungen an durch Druckwasserstrahlen beanspruchten Betonproben
Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 23 (1992) 283-286
- [137] *R. Vočka, C. Gallé, M. Dubois, P. Lovera:*
Mercury intrusion porosimetry and hierarchical structure of cement pastes – Theory and experiment
Cem. Con. Res. 30 (2000) 521-527
- [138] *H. C. Gran, E. W. Hansen:*
Exchange rates of ethanol with water in watersaturated cement pastes probed by NMR
Advanced Cement Based Materials 8 (1998), 108-117
- [139] *J. J. Beaudoin, B. Tamtsia, J. Marchand, H. R. Myers:*
Solvent exchange in partially saturated and saturated microporous systems – Length change anomalies
Cem. Con. Res. 30 (2000) 359-370
- [140] *B. Röhl-Kuhn, K. Meyer, P. Klobes, K.-F. Krebs, Th. Fritz:*
Certification of reference materials for pore analysis by the gas adsorption method
Proceedings of the Fourth IUPAC Symposium on the Characterisation of Porous Solids at the University of Bath, 15.-18.9.1996, Eds.: B. McEnaney, T. J. Mays, J. Rouquérol, F. Rodríguez-Reinoso, K. S. W. Sing, K. K. Unger, Special Publication No. 213, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1997, pp 291-298

- [141] *P. Klobes, B. Röhl-Kuhn, K. Meyer:*
Zertifizierung von Referenzmaterialien am Beispiel
poröser hochdispenser Feststoffe für die Methode der
Gasadsorption
GIT Labor-Fachzeitschrift (1998) 3, 214-217
- [142] *R. Becker, W. Luther:* -
Ringversuch: Methodenvergleich zur Bestimmung von PAK
in Böden
Tagungsband vom 2. Anwendertreffen Überkritische
Fluide/Hochdruckextraktion, 8.-9.10.1997,
1. Auflage, Universität-GH Siegen, Siegen 1998
- [143] *W. Unger, Th. Gross, O. Böse, Th. Fritz, U. Gelius:*
Fortschritte im Qualitätsmanagement der
Oberflächenanalytik
Nachrichten aus der Chemie 48 (2000) 05, 1108-1112
- [144] *E. Lax, C. Synowietz (Hrsg.):*
D'Ans-Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker,
Band I Makroskopische physikalisch-chemische
Eigenschaften
3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg,
New York 1967, S.1-134

Anhang A

Normenklatur der Proben

Tabelle A-1
Definition der Begriffe Material, Probe, Messprobe

Begriff nach ISO 5725 [52]	Begriff im Ringversuch	Beschreibung
Material	Material Prismen Prüfkörper Probenmaterial	Bezeichnung für die Materialklasse. Zementmörtel, der in Form von Prismen hergestellt wurde und Ausgangsmaterial für die Probenherstellung war.
Probe	Probe Proben B1, G1, B2, G2, B3, G3	Unterschiedlich getrocknetes und zerkleinertes Material, das aus den Mörtelprismen hergestellt wurde. Daraus wurden mittels Probeteilung die Proben für jedes Messlabor erzeugt, die keine zusätzliche Kennzeichnung erhielten und zufällig für den Versand zusammengestellt wurden.
Messobjekt	Messprobe Probekörper	Material, das durch Probeteilung aus einer Probe für eine Messung abgetrennt wird. Jede Messprobe besteht aus einem oder mehreren Probekörpern. Einzelne Bestandteile einer Messprobe (Bohrkern, Granulatstück).

Anhang B

Statistische Auswertung nach ISO 5725 für das Gesamtporenvolumen

Tabelle B-1

Numerische Auswertung für Probe B1 (Bohrkern, 105 °C-Trocknung)

i	Labor	Aus- reißer	X_i [mm ³ /g]	S_i [mm ³ /g]	k_i	X_{ij} [mm ³ /g]				
1	2		56,7739	1,304	4	56,64	55,7597	56,0443	58,6517	
2	3		59,9213	4,524	4	60,9709	65,5978	54,9056	58,211	
3	4		62,3313	1,595	4	63,932	60,15	62,8931	62,35	
4	5		59,0227	2,791	3	55,9831	42,1221!	61,4707	59,6144	
5	6		57,0066	1,889	4	57,1034	54,3044	58,31	58,3084	
6	7		63,0966	3,734	4	67,1644	64,5488	58,3448	62,3285	
7	8		58,4161	2,195	5	57,4784	61,2124	59,2137	55,2989	58,877
8	9		62,6211	3,602	5	67,4058	62,9686	64,0759	60,9212	57,734
9	11		56,1594	2,202	5	55,0616	55,2938	55,1814	60,0965	55,1639
10	12		58,9927	4,129	4	64,0199	56,4179	54,9172	60,6158	
11	14	3 X _i ?	51,8549	2,447	4	50,5574	53,3663	49,1047	54,3911	
12	15		58,4968	2,876	5	56,3973	58,8133	63,0951	58,4076	55,7705
13	16		59,4481	7,331	5	71,1579	53,2739	58,9739	60,5726	53,2621
14	17		57,8345	5,284	4	65,694	55,6642	55,7341	54,2456	
15	18		58,9202	1,453	4	58,4209	58,6838	57,5913	60,9847	
16	19		61,7287	4,223	4	57,6909	58,4746	65,4746	65,2748	
17	20		63,6770	2,327	4	64,7	64,6	60,2081	65,2	
18	21		63,0573	5,061	4	68,4456	57,1626	60,769	65,8519	
19	22	inv!	59,6739	4,049	4	62,989	56,1141	63,3671	56,2253	
20	23		60,5316	3,315	5	58,5877	56,8707	63,4722	64,5637	59,1637
21	25		58,5379	2,131	4	59,0084	60,5138	59,118	55,5114	
22	26		59,5011	6,431	4	61,2507	54,8373	67,8504	54,0658	
23	27		58,1655	1,990	4	56,5982	61,0791	57,6055	57,379	
24	28	2 S _i ?	59,6579	8,799	5	55,9214	52,2194	74,5234	55,304	60,3214
25	29	1 S _i !	69,9594	16,97	2	57,9622	81,9565	79,2684!	65,495!	
26	31		58,4237	3,697	4	61,5605	61,3642	56,8098	53,9601	
27	32	inv!	76,7317	20,43	5	74,6685	58,114	82,9864	108,189	59,7006

Gesamtmittelwert	\bar{X} = 59,3433
Wiederholstreuung	S_r = 4,131 (6.961 %)
Zwischenlaborstreuung	S_b = 1,659 (2.795 %)
Vergleichstreuung	S_R = 4,451 (7.501 %)

Tabelle B-2
Numerische Auswertung für Probe B2 (Bohrkern, Vakuumtrocknung)

i	Labor	Aus- reißer	X_i [mm ³ /g]	S_i [mm/g]	k_i	$X_{i,j}$ [mm ³ /g]				
1	1		47,7586	3,441	3	49,3927	43,805	50,0782		
2	2		29,3576	2,973	5	27,2803	26,8691	29,0124	34,3311	29,2951
3	3		29,4703	2,430	4	28,4695	32,7194	29,6928	26,9995	
4	4		29,8958	2,617	3	44,8203!	31,1719	39,7875!	31,6305	26,885
5	5		40,5135	1,163	4	41,2344	41,6525	39,0777	40,0893	
6	6		42,9207	1,969	4	41,0249	43,713	41,6279	45,317	
7	7		47,7408	5,308	4	42,3821	54,3029	44,6869	49,5912	
8	8		31,3481	2,829	4	31,4534	31,7755	34,5217	27,6419	
9	9		26,2857	6,537	5	23,2707	30,0105	35,9669	21,4554	20,7251
10	10	inv!	17,7276	3,556	4	20,3419	19,3416	12,4872	18,7397	
11	11		26,0622	4,786	5	27,3715	33,5565	21,2604	25,2179	22,9047
12	12		44,4376	5,545	4	38,6296	41,5291	46,3389	51,2527	
13	15		40,8429	2,216	5	40,7045	38,9146	44,2512	41,4745	38,8699
14	16		45,7689	3,446	5	48,3812	43,4333	41,9332	44,8856	50,2113
15	17		25,8672	1,193	4	24,2436	25,731	26,9299	26,5642	
16	18		33,4394	5,311	4	28,696	30,0425	40,4636	34,5555	
17	19	1 S?	31,1430	8,734	4	19,8575	40,534	34,4889	29,6914	
18	20		32,3522	4,884	4	25,1741	33,6239	34,6108	36,	
19	21		40,3492	2,479	4	43,0311	41,7481	37,6175	39,0002	
20	22		23,9191	2,053	4	24,6421	24,2361	21,0036	25,7946	26,4662!
21	23		36,9790	1,899	5	36,6381	40,3171	35,6466	36,1466	36,1466
22	25		31,8371	2,752	4	34,6093	33,7124	30,1099	28,9169	
23	26		40,7911	2,510	4	42,4257	37,5384	43,0743	40,1259	
24	27		32,3328	4,440	4	31,9486	26,8303	37,6636	32,8886	
25	28		47,7346	3,685	4	47,5363	50,9383	42,6318	49,8318	
26	29		30,9666	6,079	4	34,66	37,587	25,4863	26,133	
27	31		28,0272	1,207	4	29,3149	27,8174	26,4671	28,5093	

Gesamtmittelwert $X = 35,1871$
 Wiederholstreuung $S_i = 4,025 (11,44 \%)$
 Zwischenlaborstreuung $S_b = 7,324 (20,82 \%)$
 Vergleichstreuung $S_R = 8,357 (23,75 \%)$

Tabelle B-3
Numerische Auswertung für Probe B3 (Bohrkern, individuelle Trocknung)

i	Labor	Aus- reißer	X_i [mm ³ /g]	S_i [mm ³ /g]	k_i	$X_{i,j}$ [mm ³ /g]				
1	2		49,3138	2,271	5	50,1179	46,7784	52,6546	47,7666	49,2514
2	3		51,7918	2,720	4	48,6769	52,8729	50,6583	54,959	
3	4		58,4722	2,577	4	55,7003	61,822	57,5307	58,8358	
4	5		50,5114	3,083	4	51,7621	46,6171	49,7975	53,8688	
5	6		56,7847	1,542	4	55,6105	55,4078	58,6085	57,5121	
6	7		60,4458	1,847	4	59,0508	60,0447	63,1489	59,5389	
7	8		54,5477	5,704	4	50,419	49,7565	56,0213	61,9941	
8	9		49,2787	3,666	5	44,201	51,8232	48,8896	53,6626	47,8173
9	10	inv!	22,7456	1,200	4	22,6868	22,5758	21,4	24,3198	
10	11		45,8884	1,838	5	44,1057	46,8882	48,5675	44,5182	45,3626
11	12		56,3611	2,877	4	53,6335	58,5402	54,1361	59,1346	
12	14		51,1240	2,059	4	53,7937	49,6456	49,3678	51,6889	
13	15		60,2025	4,871	5	68,1773	57,9768	61,3939	57,3867	56,078
14	16	1 S?	49,0129	9,354	4	48,7006	62,0812	40,3689	44,9007	
15	18		50,8029	1,408	4	52,2712	51,5604	49,0826	50,2972	
16	19		57,0968	5,187	4	53,3287	51,9429	61,2704	61,845	
17	20		66,0634	2,382	4	69,494	65,2073	65,5523	64,	
18	21		48,3676	3,268	4	47,3433	52,1429	49,5379	44,4464	
19	22		48,0552	2,649	3	47,0127	51,0669	46,3528!	47,6084!	46,0861
20	23		52,4941	2,117	5	54,0552	54,8481	49,4567	52,4637	51,6466
21	24		59,7646	1,728	3	56,814!	57,939	61,3741	59,9807	
22	25		53,6420	2,460	4	54,0458	50,4457	56,4313	53,6453	
23	26		52,7023	3,787	4	50,4725	58,0113	52,765	49,5603	
24	27		56,3982	7,528	4	60,3947	50,905	64,9802	49,313	
25	28		54,8214	2,178	5	54,8239	51,4214	56,6214	56,8234	54,4169
26	29		52,5034	7,051	3	46,5419	50,6826	60,2858		
27	30		53,7248	4,859	4	54,3734	54,7778	47,05	58,6981	
28	31		53,0552	2,646	4	53,7209	56,4677	51,5645	50,4675	

Gesamtmittelwert	\bar{X} = 53,7350
Wiederholstreuung	S_r = 3,909 (7,275 %)
Zwischenlaborstreuung	S_b = 4,205 (7,825 %)
Vergleichstreuung	S_R = 5,741 (10,68 %)

Tabelle B-4
Numerische Auswertung für Probe G1 (Granulat, 105°C-Trocknung)

i	Labor	Aus- reißer	X_i [mm ³ /g]	S_i [mm ³ /g]	k_i	X_{ij} [mm ³ /g]				
1	2		45,1991	1,709	5	47,1746	42,8313	44,251	45,4318	46,3068
2	3		45,6032	2,300	4	48,3658	46,5938	44,054	43,399	
3	4	inv!	60,3469	5,664	4	65,8193	61,6693	52,3964	61,5027	
4	6		46,9551	2,283	4	48,4089	44,2042	49,2036	46,0038	
5	7		49,5393	1,838	4	47,732	50,1419	51,8419	48,4415	
6	8		47,7402	2,238	4	46,6736	48,5003	50,4686	45,3182	
7	9		45,6285	2,115	6	47,2277	44,6056	46,2028	43,0043	44,0785
						48,6521				
8	11		42,1442	1,152	5	43,0086	41,9534	40,2259	42,9599	42,5733
9	12		48,8929	2,276	4	50,5167	48,5168	45,821	50,717	
10	13	inv!	42,8937	1,205	4	44,3323	42,5629	43,2232	41,4562	
11	14		47,4338	3,412	4	47,2666	42,7901	50,7782	48,9003	
12	15		48,8798	0,5451	4	48,2394	49,5034	49,1029	48,6733	
13	16		49,6916	3,420	4	53,2466	48,1818	45,6629	51,6752	
14	17		45,2062	2,505	4	47,4397	47,2797	43,4148	42,6907	
15	18		46,0418	1,631	4	45,1037	44,9437	48,4426	45,6773	
16	19	1 X_i ?	57,9560	1,200	4	56,268	58,9909	58,5892	57,9759	
17	20	inv!	57,9369	3,854	4	60,09	61,6577	57,1	52,9	
18	21		52,4600	5,664	4	60,141	46,4762	51,5529	51,6698	
19	22	inv!	49,5622	2,849	5	46,8087	49,1294	50,0822	54,1257	47,6649
20	23		50,3568	1,466	5	52,2637	51,5411	48,8311	49,5241	49,6241
21	25		49,3636	1,707	4	49,6178	50,8118	50,1135	46,9114	
22	26		50,7676	1,551	4	48,658	52,3328	50,7461	51,3334	
23	27		46,6093	3,259	4	42,4577	49,9569	45,7656	48,257	
24	28		51,0942	3,341	4	49,3169	47,3149	54,4214	53,3234	
25	29		48,8006	2,580	3	51,7704	55,8339!	47,1104	47,5209	
26	31		45,9001	4,760	4	51,0115	39,7612	45,0641	47,7637	
27	32	inv!	54,7410	4,945	4	61,1799	54,1636	49,1283	54,492	

Gesamtmittelwert $X = 48,1436$
 Wiederholstreuung $S_r = 2,622 (5,445 \%)$
 Zwischenlaborstreuung $S_b = 3,035 (6,305 \%)$
 Vergleichstreuung $S_R = 4,011 (8,331 \%)$

Tabelle B-5
Numerische Auswertung für Probe G2 (Granulat, Vakuumtrocknung)

i	Labor	Aus- reißer	X_i [mm ³ /g]	S_i [mm ³ /g]	k_i	X_{ij} [mm ³ /g]				
1	1		44,3889	1,129	3	45,2808	43,1193	44,7667		
2	2		34,1543	1,317	4	35,5211	32,3831	34,1157	34,5972	
3	3		34,6887	1,654	4	34,0391	36,6759	32,8065	35,2331	
4	4	inv!	46,9216	3,596	4	49,0744	41,9012	46,7975	49,9131	
5	5		39,0673	1,487	4	38,4523	40,277	37,2508	40,2891	
6	6		41,2415	2,789	4	37,6134	44,2117	40,8174	42,3233	
7	7		48,1637	3,317	4	45,8997	53,0949	46,8751	46,7849	
8	8		37,1309	0,8577	4	36,4111	36,4761	38,2154	37,421	
9	9		34,0834	1,429	6	34,38	32,7011	35,9394	33,4624	35,4862
						32,5313				
10	10	inv!	18,3405	0,1791	4	18,4489	18,0975	18,3173	18,4983	
11	11		32,3206	1,399	4	30,6119	31,8248	33,7959	33,0498	
12	12		42,9153	1,967	4	42,2417	40,4372	44,6456	44,3368	
13	14		33,7252	1,125	4	35,1205	33,5696	32,3782	33,8326	
14	15		40,6592	0,4240	4	40,2522	40,4775	40,6641	41,2428	
15	16	1 S _i !	42,1000	7,136	4	46,4052	47,0035	31,6739	43,3173	
16	17		35,7802	1,354	4	37,0358	36,2743	35,9412	33,8694	
17	18		38,1413	3,107	4	34,7656	37,2043	38,3769	42,2184	
18	19		38,1818	5,051	4	38,2805	38,8867	43,9328	31,6273	
19	20		37,4052	1,969	3	39,5091	37,5076	35,6066	37,1	
20	21		39,3702	3,128	4	42,9134	39,4958	35,2944	39,777	
21	22		29,8882	0,9782	3	33,0578	32,6051	29,0006	29,727	30,9369
22	23		38,2924	2,044	5	40,7444	36,1808	36,2133	38,7118	39,6118
23	25		39,9381	0,7179	4	40,3522	39,2318	40,7296	39,4386	
24	26		40,3877	4,741	4	37,0299	36,4844	46,7175	41,319	
25	27		36,6149	3,415	4	34,712	33,8088	36,4784	41,4605	
26	28		40,0071	1,973	5	42,1253	39,1298	41,9298	37,5253	39,3253
27	29		34,4770	3,703	4	38,7056	35,7795	29,9405	33,4824	
28	31		34,3548	2,737	4	33,6334	30,93	37,3294	35,5263	

Gesamtmittelwert $X = 37,7851$
Wiederholstreuung $S_i = 2,468 (6,533 \%)$
Zwischenlaborstreuung $S_b = 3,735 (9,884 \%)$
Vergleichstreuung $S_R = 4,477 (11,85 \%)$

Tabelle B-6
Numerische Auswertung für Probe G3 (Granulat, individuelle Trocknung)

i	Labor	Aus- reißer	X_i [mm ³ /g]	S_i [mm ³ /g]	k_i	X_{ij} [mm ³ /g]			
1	2		36,2679	1,284	4	37,2388	37,3717	34,6691	35,7918
2	3		39,5839	3,652	4	34,9265	43,5012	38,7921	41,1156
3	4	inv!	60,9656	6,969	4	51,4631	61,3135	62,9544	68,1312
4	5		42,7781	2,365	4	41,2964	46,3012	41,5546	41,9601
5	6		48,1548	1,973	4	47,4058	45,7058	49,7043	49,8031
6	7		50,3791	2,530	4	49,4305	47,7295	53,7282	50,6282
7	8		41,0126	2,130	4	40,2176	40,5628	44,0849	39,185
8	9		37,5028	1,174	6	36,3294	37,3247	37,7886	39,3391
						36,1873			38,0476
9	10	inv!	18,5047	1,220	4	18,6	19,5749	16,7753	19,0684
10	11		36,2617	2,522	4	38,5551	34,4253	33,7595	38,307
11	12		46,4982	1,295	4	47,921	44,8263	46,3249	46,9206
12	14		45,7887	1,690	4	43,5124	45,7876	47,5567	46,2981
13	15		52,9824	5,769	5	55,8931	60,8601	46,6487	48,2498
									53,2601
14	16		47,4414	3,300	4	50,986	49,5044	44,8802	44,395
15	18		39,8972	1,283	4	38,0951	40,827	40,8059	39,8608
16	19		51,4663	4,688	4	46,9729	47,9729	54,557	56,3625
17	20		54,0315	4,122	3	58,3935	57,11	53,501	50,2
18	21		46,3546	3,640	4	45,1204	41,8287	48,4755	49,9936
19	22		41,3600	1,749	5	39,6757	42,2654	40,352	40,5264
									43,9805
20	23		49,7393	1,527	5	49,5776	51,5861	49,4776	47,4776
									50,5776
21	24		52,0403	3,099	3	40,7529	48,7456	54,8977	52,4776
22	25		42,7669	1,726	4	44,0172	43,3222	43,5123	40,2158
23	26		41,5180	3,245	4	39,6217	45,4819	38,2327	42,7356
24	27		43,7206	0,9708	4	44,2825	42,3	44,4	43,9
25	28		50,0683	2,029	4	50,5169	48,1174	48,9194	52,7194
26	29		43,4619	2,686	3	40,6036	43,8489	45,9331	
27	30		48,2845	3,301	4	51,1055	44,6554	46,319	51,0582
28	31		48,4377	2,212	4	45,6617	51,0678	48,3608	48,6606

Gesamtmittelwert $X = 45,1014$
 Wiederholstreuung $S_r = 2,771 (6,145 \%)$
 Zwischenlaborstreuung $S_b = 5,044 (11,18 \%)$
 Vergleichstreuung $S_R = 5,755 (12,76 \%)$

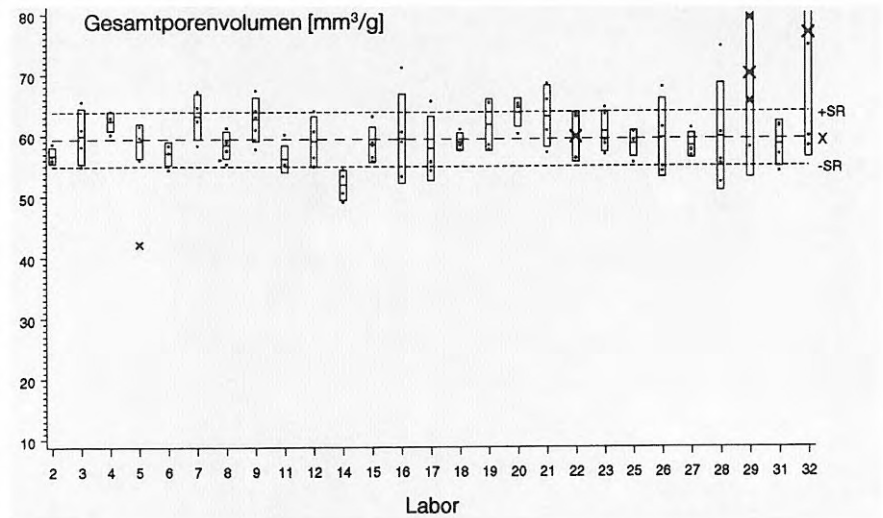


Abb. B-1
 Grafik für Probe B1 (Bohrkern, 105 °C-Trocknung)

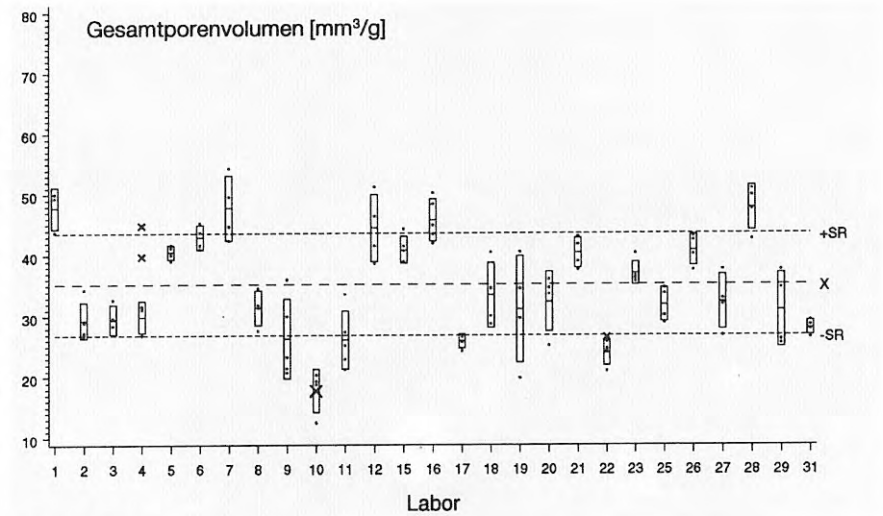


Abb. B-2
 Grafik für Probe B2 (Bohrkern, Vakuumtrocknung)

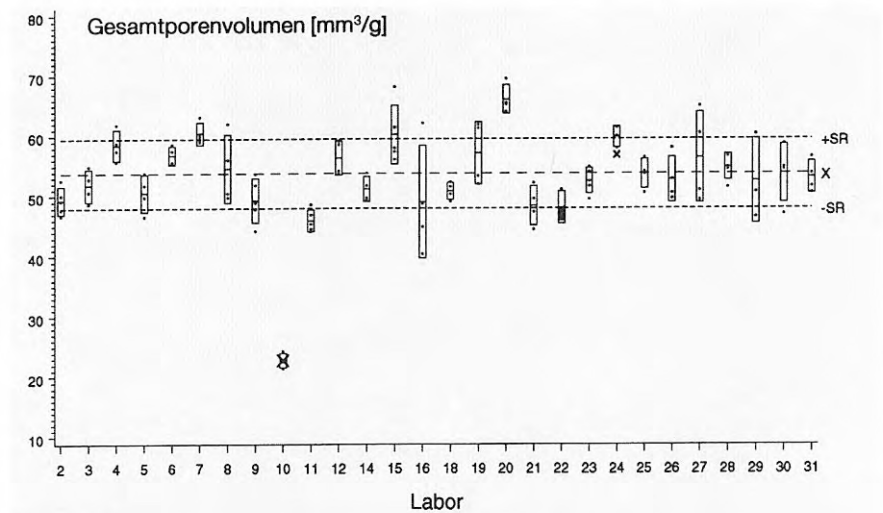


Abb. B-3
 Grafik für Probe B3 (Bohrkern, individuelle Trocknung)

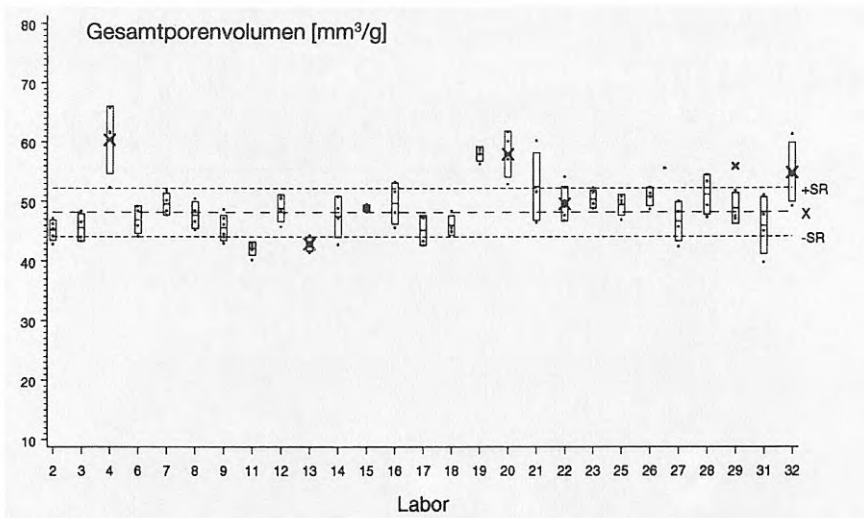


Abb. B-4
 Grafik für Probe G1 (Granulat, 105 °C-Trocknung)

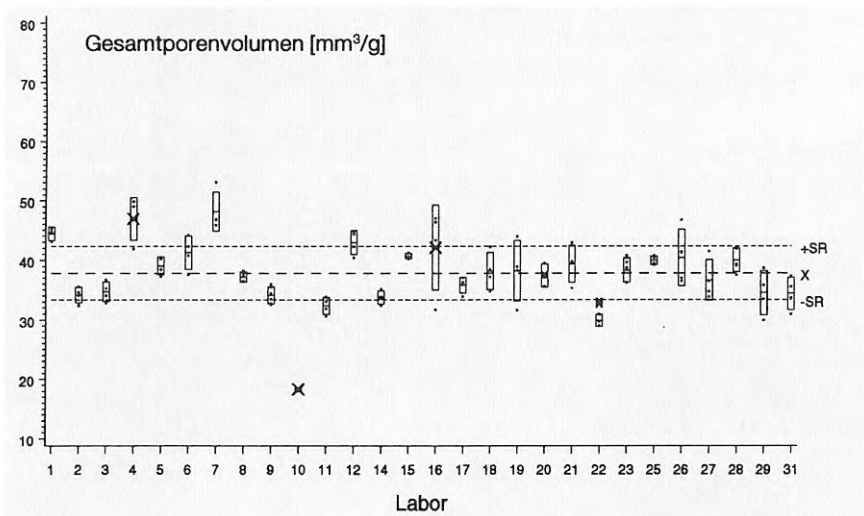


Abb. B-5
 Grafik für Probe G2 (Granulat, Vakuumtrocknung)

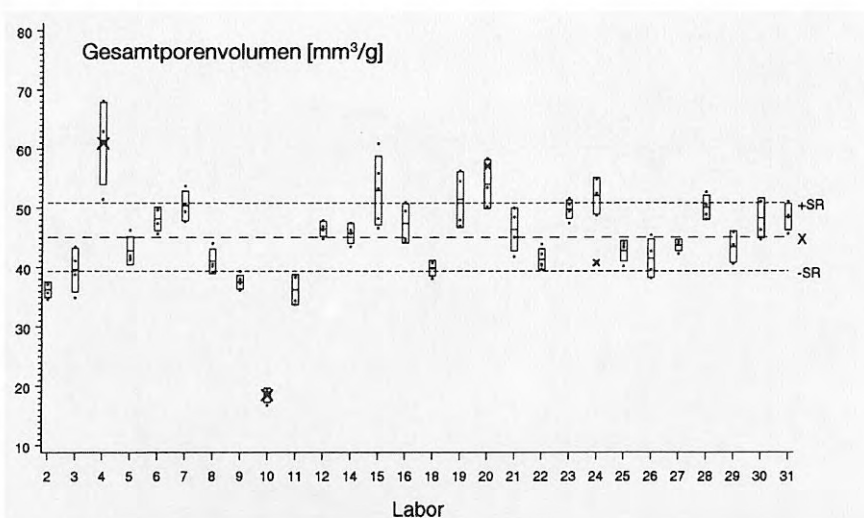


Abb. B-6
 Grafik für Probe G3 (Granulat, individuelle Trocknung)

Anhang C

Statistische Auswertung nach ISO 5725 für den Median

Tabelle C-1
Numerische Auswertung für Probe B1 (Bohrkern, 105 °C-Trocknung)

i	Labor	Aus- reißer	X_i [nm]	S_i [nm]	k_i	$X_{ij\dots}$ [nm]				
1	2		41,4136	2,272	4	39,5956	41,8995	39,7277	44,4316	
2	3		43,0446	3,001	4	46,173	45,0172	40,0892	40,899	
3	4		41,9187	1,867	4	44,379	41,029	42,2229	40,0437	
4	5		41,5950	4,394	3	37,2992	24,8446!	46,0814	41,4045	
5	6		41,3655	2,741	4	38,7892	41,1685	45,204	40,3001	
6	7		43,5915	4,460	4	37,8334	42,3476	46,6186	47,5664	
7	8		41,1058	1,663	5	42,0791	41,387	43,1226	40,0279	38,9122
8	9		46,4199	3,373	5	46,8516	47,2283	51,4013	43,8066	42,8116
9	11		43,5928	1,297	5	41,8649	43,5011	43,8852	43,2415	45,4712
10	12		39,0107	4,006	4	35,4773	43,9144	36,0159	40,6351	
11	14		43,9328	1,739	4	42,1711	45,8683	42,7964	44,8954	
12	15		43,9365	1,276	5	43,1618	43,9266	46,1253	42,9708	43,498
13	16		41,6193	5,178	5	50,0944	37,6395	42,6334	37,567	40,1622
14	17		41,0724	2,630	4	44,9908	39,6065	39,4957	40,1967	
15	18		41,7629	1,622	4	40,629	40,1394	43,4305	42,8527	
16	19		39,6626	5,384	4	36,314	46,2883	34,386	41,662	
17	20		37,5963	1,776	4	39,0706	39,0343	36,8393	35,4411	
18	21		43,2909	1,688	4	41,6744	45,3664	43,9331	42,1898	
19	22	inv!	43,0681	3,755	4	45,9654	37,9524	45,8027	42,5518	
20	23		41,7430	4,220	5	36,1169	40,1918	44,1377	47,2965	40,9719
21	25		43,5255	1,688	4	46,0178	42,9498	42,854	42,2805	
22	26		38,2054	2,685	4	38,8404	36,489	41,7209	35,7713	
23	27		42,3318	2,077	4	40,5031	45,2736	42,1811	41,3695	
24	28		38,4423	3,517	5	38,7452	37,1974	34,1879	38,1923	43,8888
25	29		40,7557	7,057	2	35,7658	45,7456	33,6811!	33,6364!	
26	31		42,9469	2,472	4	46,4148	42,9221	40,7946	41,6559	
27	32	inv!	65,2387	50,87	5	42,4164	37,5107	52,027	155,659	38,5805

Gesamtmittelwert	$\bar{X} = 41,8200$
Wiederholstreuung	$S_r = 3,129 (7,483 \%)$
Zwischenlaborstreuung	$S_b = 1,456 (3,483 \%)$
Vergleichstreuung	$S_R = 3,452 (8,253 \%)$

Tabelle C-2
Numerische Auswertung für Probe B2 (Bohrkern, Vakuumtrocknung)

i	Labor	Aus- reißer	X_i [nm]	S_i [nm]	k_i	$X_{ij\dots}$ [nm]				
1	1		22,0668	3,658	3	26,2831	19,7449	20,1725		
2	2		19,3331	2,918	5	18,2588	17,1904	18,4203	24,4758	18,3204
3	3		17,1078	3,181	4	17,6009	21,3684	14,1522	15,3098	
4	4		23,1942	4,730	3	82,1925!	21,2145	609,393!	19,7757	28,5923
5	5		18,0154	1,379	4	18,2389	19,4736	16,1458	18,2031	
6	6		16,4409	1,444	4	14,4072	16,6148	16,9461	17,7955	
7	7		18,9092	0,5729	4	18,359	18,7621	18,8012	19,7146	
8	8		16,7899	1,007	4	15,6736	16,246	17,8655	17,3745	
9	9		20,9340	4,515	5	20,0862	26,5198	24,6352	17,1203	16,3085
10	10	inv!	21,5980	2,376	4	23,2644	24,0133	19,5551	19,559	
11	11		18,5842	4,663	5	21,9629	24,5347	14,7834	13,5373	18,1025
12	12		13,9372	1,483	4	13,5067	12,5129	16,0188	13,7105	
13	15		16,0042	1,705	5	13,9999	15,9862	16,7883	18,3875	14,8589
14	16		17,1321	2,709	5	18,7603	14,2909	14,6055	20,624	17,3797
15	17		14,1230	1,578	4	13,8896	13,8917	12,4505	16,2602	
16	18		16,0979	0,7550	4	17,0128	15,576	16,413	15,3898	
17	19	1 S!	75,1890	45,97	4	51,6355	51,402	144,127	53,5915	
18	20		14,8725	0,9757	4	13,6461	14,7074	15,1459	15,9905	
19	21		14,7555	2,085	4	17,128	15,6585	12,3307	13,9046	
20	22		15,7468	3,295	4	13,0254	12,9059	17,6245	19,4313	18,0849!
21	23		14,9769	1,073	5	16,6244	15,2394	13,8436	14,9301	14,2472
22	25		18,7667	2,825	4	19,8592	22,0943	17,5319	15,5813	
23	26		14,3021	0,9923	4	15,113	12,871	14,4443	14,7799	
24	27		14,7281	2,741	4	14,3057	12,0881	13,9459	18,5727	
25	28		20,7855	1,962	4	19,9851	22,866	18,4488	21,8419	
26	29	2 S!	20,0143	9,695	4	34,3743	16,6651	13,1044	15,9133	
27	31		14,4445	1,611	4	15,5304	12,0545	15,2409	14,9523	

Gesamtmittelwert $\bar{X} = 17,0990$
 Wiederholstreuung $S_r = 2,563 (14,99 \%)$
 Zwischenlaborstreuung $S_b = 2,208 (12,92 \%)$
 Vergleichstreuung $S_R = 3,383 (19,78 \%)$

Tabelle C-3
Numerische Auswertung für Probe B3 (Bohrkern, individuelle Trocknung)

i	Labor	Aus- reißer	X_i [nm]	S_i [nm]	k_i	$X_{i, \dots}$ [nm]				
1	2		24,7435	0,5455	5	25,2413	25,3385	24,4276	24,0493	24,6606
2	3		27,9364	0,6452	4	27,2632	28,3421	27,5245	28,6158	
3	4		42,8984	1,209	4	41,9333	43,9085	43,9791	41,7727	
4	5		24,5754	0,9767	4	25,7758	23,5562	24,0572	24,9124	
5	6		41,5682	0,4704	4	41,621	41,0141	42,1567	41,481	
6	7		42,5858	1,781	4	39,9191	43,3163	43,5679	43,54	
7	8		30,4770	2,497	4	29,013	27,8849	31,6051	33,4051	
8	9		27,9566	1,023	5	27,9092	27,7066	26,9088	29,6584	27,6002
9	10	inv!	48,6676	4,752	4	53,3323	43,0592	46,485	51,7937	
10	11		26,2009	0,7740	5	25,0917	25,8852	26,9641	26,8958	26,1677
11	12		25,2828	0,6476	4	24,4547	25,9502	25,1243	25,6021	
12	14		42,1408	1,052	4	42,3748	42,7048	40,596	42,8877	
13	15		46,0050	3,219	5	49,1446	40,6399	47,2035	45,8645	47,1723
14	16	2 S _i ?	21,5790	3,992	4	19,1592	27,0857	18,182	21,8889	
15	18		20,5118	0,9213	4	21,4229	19,2324	20,7727	20,6193	
16	19	1 S _i !	32,3530	5,340	4	26,9534	28,5911	37,302	36,5655	
17	20		40,4164	1,437	4	42,1706	38,8646	40,9003	39,73	
18	21		21,1868	0,6450	4	21,0515	22,0903	21,046	20,5593	
19	22		21,7964	0,9267	3	21,0972	21,4444	22,1887!	25,2858!	22,8475
20	23		29,6364	2,706	5	27,7815	33,9811	29,3483	27,0427	30,0285
21	24		41,8686	2,945	3	42,563!	41,7075	39,0077	44,8905	
22	25		28,7197	1,759	4	28,3501	27,0581	31,205	28,2655	
23	26		22,5038	0,9757	4	21,2044	22,6231	22,6157	23,5719	
24	27		34,6943	3,662	4	35,9954	30,7839	39,1495	32,8482	
25	28		35,4999	0,7321	5	34,6007	35,9302	35,271	36,5024	35,195
26	29		21,1100	0,7642	3	20,2356	21,6501	21,4442		
27	30		25,4504	0,7068	4	25,857	25,898	24,4036	25,6429	
28	31		40,8967	2,170	4	38,2198	42,1451	43,0917	40,1303	

Gesamtmittelwert	$\bar{X} = 31,1984$
Wiederholstreuung	$S_r = 1,821 (5,837 \%)$
Zwischenlaborstreuung	$S_b = 8,371 (26,83 \%)$
Vergleichstreuung	$S_R = 8,566 (27,46 \%)$

Tabelle C-4
Numerische Auswertung für Probe G1 (Granulat, 105°C-Trocknung)

i	Labor	Aus- reißer	X_i [nm]	S_i [nm]	k_i	$X_{ij\dots}$ [nm]				
1	2		35,2308	0,7201	5	34,9017	36,1882	34,8836	34,4233	35,757
2	3		35,5149	1,143	4	33,891	36,1221	36,4684	35,5782	
3	4	inv!	51,8661	1,562	4	50,7939	54,1699	51,0223	51,4784	
4	6		36,7227	1,065	4	35,6776	36,7571	36,2797	38,1762	
5	7		40,9719	1,038	4	40,5323	41,0363	39,9423	42,3766	
6	8		35,8887	1,399	4	37,7746	35,5168	35,848	34,4153	
7	9		36,2002	1,547	6	34,4712	36,069	36,6488	35,2014	35,8464
						38,9645				
8	11		37,1442	1,460	5	36,8562	36,7308	37,2084	35,4553	39,4705
9	12		37,7499	1,961	4	38,8278	37,2074	35,2528	39,7115	
10	13	inv!	35,1029	0,4923	4	35,335	35,3559	34,3646	35,3559	
11	14		36,8916	1,064	4	35,3994	37,7966	36,8891	37,4813	
12	15		39,4696	2,053	4	37,6798	39,5438	42,3228	38,3321	
13	16		36,8556	1,576	4	38,0728	34,5867	37,0168	37,746	
14	17		35,8305	0,4285	4	35,4846	35,4542	36,3116	36,0715	
15	18		35,4638	1,094	4	34,8498	37,0735	34,7174	35,2145	
16	19		41,9653	3,265	4	37,0771	43,3066	43,7795	43,6978	
17	20	inv!	40,5434	4,699	4	45,8761	42,8911	37,888	35,5183	
18	21		39,8127	0,6363	4	38,9255	39,8684	40,03	40,427	
19	22	inv!	38,4832	2,478	5	35,2555	39,0676	41,9222	37,1719	38,9987
20	23		38,2117	1,730	5	35,8908	39,0263	38,0479	37,5478	40,5459
21	25		40,9098	3,214	4	41,1738	42,9436	43,2346	36,287	
22	26		32,8657	0,7996	4	32,3586	32,0104	33,5182	33,5755	
23	27		40,9052	1,379	4	40,0808	39,8805	40,7659	42,8936	
24	28		36,3636	1,853	4	34,9823	38,9414	35,0464	36,4844	
25	29		34,2852	1,288	3	34,5288	44,1605!	35,4338	32,893	
26	31		34,2113	0,9791	4	34,5674	35,0743	32,8077	34,3959	
27	32	inv!	34,2750	0,9873	4	35,3893	33,5878	33,3133	34,8096	

Gesamtmittelwert $\bar{X} = 37,2452$
 Wiederholstreuung $S_r = 1,596 (4,286 \%)$
 Zwischenlaborstreuung $S_b = 2,296 (6,163 \%)$
 Vergleichstreuung $S_R = 2,796 (7,507 \%)$

Tabelle C-5
Numerische Auswertung für Probe G2 (Granulat, Vakuumtrocknung)

i	Labor	Aus- reißer	X_i [nm]	S_i [nm]	k_i	$X_{ij\dots}$ [nm]				
1	1	2 S _i !	50,8588	27,33	3	82,2324	38,151	32;1931		
2	2		21,8199	0,6601	4	21,7264	21,2999	21,4786	22,7746	
3	3		23,2332	0,5063	4	22,7303	23,6781	22,8644	23,6599	
4	4	inv!	90,7030	44,38	4	52,6097	51,9381	128,429	129,835	
5	5		23,1791	1,834	4	22,187	21,4126	23,5142	25,6025	
6	6		27,5863	1,567	4	25,8797	27,6397	27,1705	29,6552	
7	7		29,1504	1,952	4	27,2036	28,5727	31,8472	28,9781	
8	8		21,4605	0,8458	4	20,8344	22,2816	20,6347	22,0914	
9	9		22,8171	0,8071	6	22,1157	22,1248	22,5486	23,7686	22,4456
						23,899				
10	10	inv!	39,6277	10,75	4	37,5623	34,0451	31,5837	55,3198	
11	11		23,7453	0,9960	4	24,2832	24,708	23,5582	22,4319	
12	12		22,5999	0,9537	4	21,6027	23,8825	22,6128	22,3017	
13	14		24,4958	1,734	4	23,4947	23,7566	23,6399	27,092	
14	15		28,2328	2,112	4	25,8983	29,5898	27,047	30,3961	
15	16		30,6565	1,009	4	30,5828	31,4703	29,2581	31,3148	
16	17		23,0330	0,5153	4	23,1327	22,875	22,4457	23,6786	
17	18		21,3461	0,2782	4	21,2145	21,0506	21,4247	21,6946	
18	19	1 S _i !	200,656	305,4	4	34,2803	29,6434	81,3577	657,344	
19	20		21,0143	0,6484	3	20,2845	21,2834!	21,524	21,2345	
20	21		25,0708	2,618	4	28,9633	23,3725	23,7288	24,2187	
21	22		20,6839	0,8688	3	20,9623!	21,2227!	19,6876	21,0807	21,2835
22	23		24,3467	1,596	5	25,7929	25,3112	21,9308	23,5335	25,1653
23	25		28,7236	2,101	4	26,1133	29,4266	31,1117	28,2428	
24	26		22,6055	0,5582	4	21,835	22,5965	23,1319	22,8586	
25	27		31,9627	2,719	4	33,4079	30,9341	34,8322	28,6766	
26	28		26,4445	0,8749	5	26,4483	25,7956	25,6339	26,4924	27,8522
27	29		25,1168	1,109	4	23,6565	24,8535	25,9709	25,9864	
28	31		21,1189	1,453	4	19,2828	20,6653	22,5271	22,0003	

Gesamtmittelwert $X = 24,6582$

Wiederholstreuung $S_r = 1,429 (5,795 \%)$

Zwischenlaborstreuung $S_b = 3,097 (12,56 \%)$

Vergleichstreuung $S_n = 3,411 (13,83 \%)$

Tabelle C-6
Numerische Auswertung für Probe G3 (Granulat, individuelle Trocknung)

i	Labor	Aus- reißer	X_i [nm]	S_i [nm]	k_i	$X_{ij\dots}$ [nm]				
1	2		25,0118	0,5371	4	24,9116	24,732	25,7955	24,608	
2	3		27,2017	0,5374	4	27,5956	26,866	26,6262	27,7188	
3	4	inv!	72,9756	28,06	4	36,6425	71,5372	79,0936	104,629	
4	5		27,6399	0,5118	4	27,0798	27,5251	28,3173	27,6373	
5	6		40,2420	0,5567	4	39,6572	40,9942	40,0947	40,2217	
6	7		41,8551	0,4942	4	41,3259	41,9499	42,4902	41,6544	
7	8		24,8827	0,3109	4	24,8469	24,7929	25,3148	24,5763	
8	9		25,1361	0,2915	6	24,7322	25,3327	25,0364	25,3591	25,4606
						24,8953				
9	10	inv!	43,6863	3,751	4	41,3011	47,19	39,6899	46,5643	
10	11		24,0060	0,6205	4	23,9426	23,8162	24,8684	23,3966	
11	12		28,3393	1,250	4	28,8991	27,0413	29,8068	27,6098	
12	14		38,9331	0,7135	4	38,5939	39,3766	39,6588	38,1031	
13	15	1 S _i !	49,1847	4,601	5	47,7774	57,149	45,1869	48,0012	47,809
14	16		26,7026	0,4259	4	27,0965	26,0991	26,8445	26,7704	
15	18		27,5947	0,2223	4	27,6652	27,5934	27,2947	27,8255	
16	19	3 S _i !	37,3234	3,380	4	39,2557	35,3958	33,6594	40,9827	
17	20		38,2769	1,019	3	38,3864	46,53!	39,2367	37,2075	
18	21		29,8210	1,429	4	29,7738	30,8796	27,8167	30,814	
19	22		25,2115	0,4373	5	24,469	25,334	25,2679	25,6284	25,3583
20	23		39,3172	0,9237	5	38,906	39,3141	38,0211	40,3971	39,9478
21	24		37,8974	1,756	3	35,5779!	38,6408	39,159	35,8923	
22	25	4 S _i !	30,5722	2,355	4	33,497	29,0422	28,3316	31,418	
23	26		24,2513	0,7190	4	23,9188	25,0665	23,4359	24,584	
24	27		41,3155	0,8466	4	40,0956	41,4918	42,0451	41,6293	
25	28		36,8274	1,025	4	38,1086	37,1869	36,1444	35,8695	
26	29		23,9641	1,141	3	25,1452	22,8684	23,8787		
27	30	2 S _i !	29,9848	3,960	4	35,2485	27,0422	26,8261	30,8224	
28	31		35,8917	0,8155	4	36,7341	36,3589	34,9131	35,5605	

Gesamtmittelwert $X = 31,1903$
 Wiederholstreuung $S_r = 0,8007 (2,567 \%)$
 Zwischenlaborstreuung $S_b = 6,695 (21,46 \%)$
 Vergleichstreuung $S_R = 6,742 (21,62 \%)$

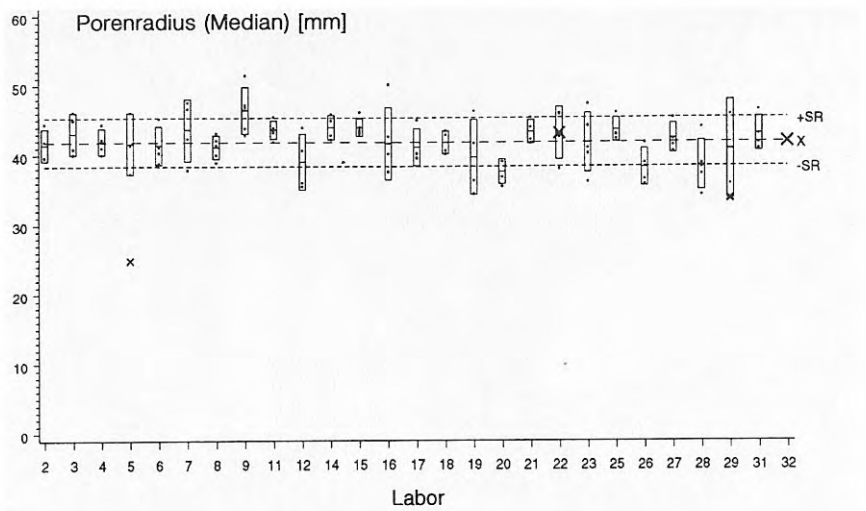


Abb. C-1
Grafik für Probe B1 (Bohrkern, 105 °C-Trocknung)

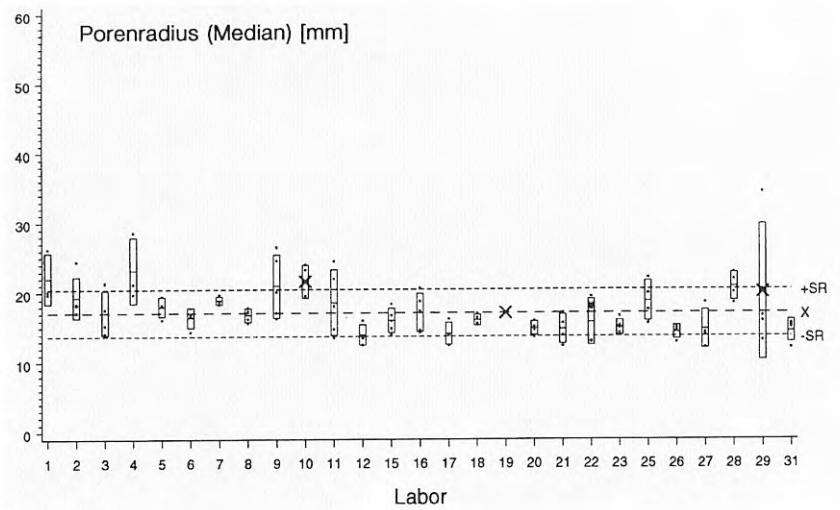


Abb. C-2
Grafik für Probe B2 (Bohrkern, Vakuumtrocknung)

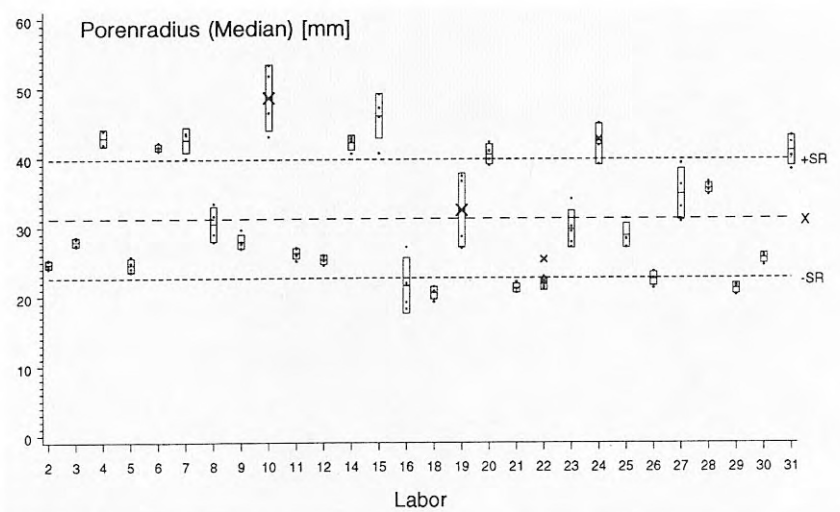


Abb. C-3
Grafik für Probe B3 (Bohrkern, individuelle Trocknung)

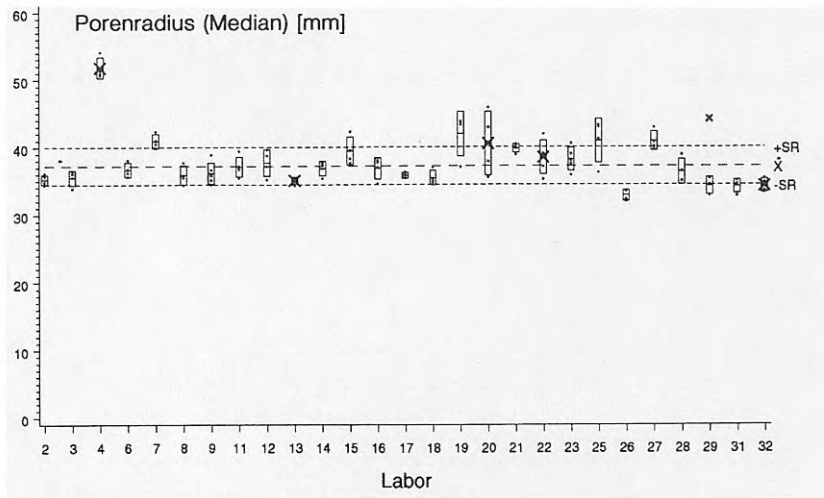


Abb. C-4
 Grafik für Probe G1 (Granulat, 105 °C-Trocknung)

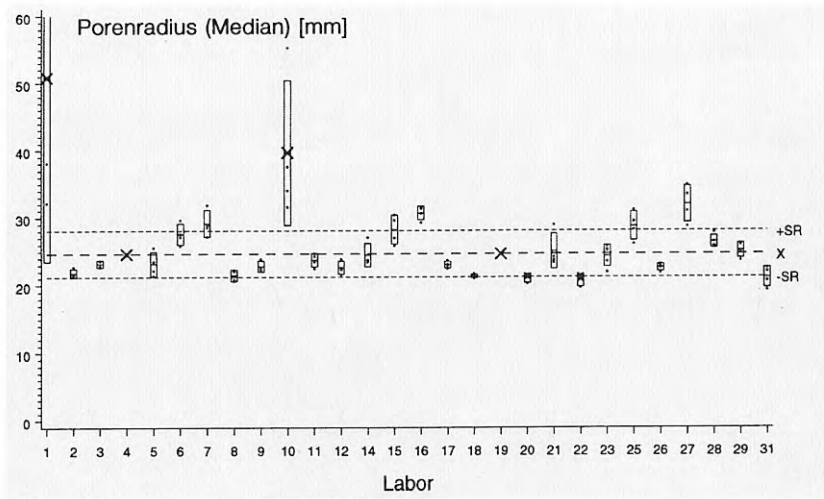


Abb. C-5
 Grafik für Probe G2 (Granulat, Vakuumtrocknung)

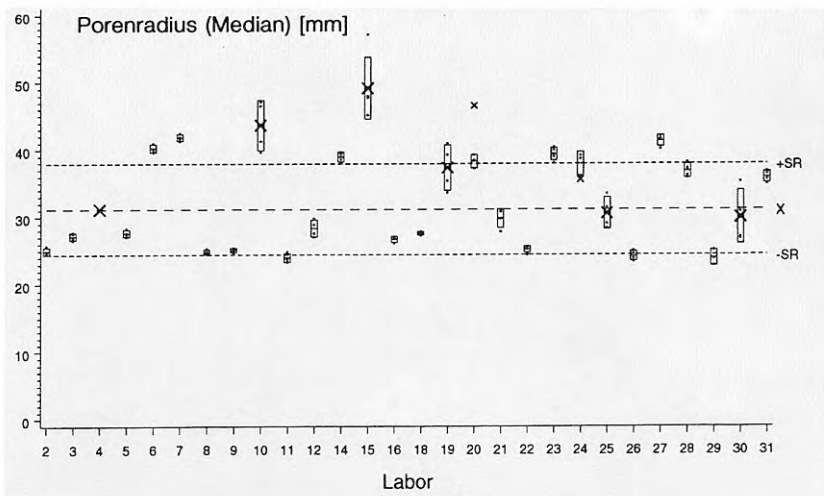


Abb. C-6
 Grafik für Probe G3 (Granulat, individuelle Trocknung)

Anhang D

Statistische Auswertung nach ISO 5725 für die Rohdichte

Tabelle D-1
Numerische Auswertung für Probe B1 (Bohrkern, 105 °C-Trocknung)

i	Labor	Aus- reißer	X_i [g/cm ³]	S_i [g/cm ³]	k_i	X_{ij} [g/cm ³]				
1	2		2,19750	0,009574	4	2,19	2,21	2,19	2,2	
2	3				0					
3	4		2,20495	0,009111	4	2,2146	2,2007	2,2101	2,1944	
4	5		2,20760	0,01661	4	2,2224	2,2215	2,1919	2,1946	
5	6		2,20575	0,01270	4	2,1997	2,2248	2,1993	2,1992	
6	7		2,15365	0,03133	4	2,1149	2,145	2,1884	2,1663	
7	8		2,18200	0,02864	5	2,18	2,2	2,16	2,22	2,15
8	9		2,18000	0,02915	5	2,14	2,18	2,17	2,19	2,22
9	11		2,21000	0,01414	5	2,21	2,23	2,21	2,19	2,21
10	12		2,18285	0,04048	4	2,1346	2,222	2,2099	2,1649	
11	14		2,22848	0,02224	4	2,2507	2,2057	2,2441	2,2134	
12	15		2,19534	0,01314	5	2,2082	2,196	2,1737	2,196	2,2028
13	16		2,21358	0,03444	5	2,1571	2,241	2,2143	2,2136	2,2419
14	17		2,20473	0,02901	4	2,1628	2,2219	2,208	2,2262	
15	18		2,18750	0,01258	4	2,19	2,19	2,2	2,17	
16	19		2,19355	0,01565	4	2,208	2,1991	2,1714	2,1957	
17	20		2,21643	0,01187	4	2,2062	2,2269	2,2265	2,2061	
18	21		2,15790	0,03646	4	2,1254	2,2051	2,1678	2,1333	
19	22	1 S _i !	2,13643	0,1471	4	2,1733	2,2133	2,2395	1,9196	
20	23		2,18500	0,02142	5	2,1962	2,2044	2,1591	2,1646	2,2007
21	25		2,19203	0,01329	4	2,1931	2,1754	2,1917	2,2079	
22	26		2,19033	0,03485	4	2,1863	2,2023	2,1448	2,2279	
23	27		2,18178	0,004313	4	2,1852	2,1783	2,1778	2,1858	
24	28	2 S _i ?	2,16752	0,06346	5	2,1902	2,2164	2,0589	2,205	2,1671
25	29		2,23333	0,05585	4	2,2764	2,2007	2,1716	2,2846	
26	31		2,19085	0,02094	4	2,1725	2,1753	2,1988	2,2168	
27	32				0					

Gesamtmittelwert $\bar{X} = 2,19402$
Wiederholstreuung $S_r = 0,02870$ (1,308 %)
Zwischenlaborstreuung $S_b = 0,01358$ (0,6191 %)
Vergleichstreuung $S_R = 0,03175$ (1,447 %)

Tabelle D-2
Numerische Auswertung für Probe B2 (Bohrkern, Vakuumtrocknung)

i	Labor	Aus- reißer	X_i [g/cm ³]	S_i [g/cm ³]	k_i	$X_{ij\dots}$ [g/cm ³]				
1	1		2,29897	0,01419	3	2,2934	2,3151	2,2884		
2	2		2,31800	0,01095	5	2,32	2,33	2,32	2,3	2,32
3	3				0					
4	4		2,34332	0,01911	5	2,3185	2,3333	2,3451	2,35	2,3697
5	5		2,27543	0,01081	4	2,2793	2,2595	2,2793	2,2836	
6	6		2,32070	0,003595	4	2,3234	2,3175	2,3242	2,3177	
7	7	1 S _r !	2,20063	0,09802	4	2,3021	2,0693	2,236	2,1951	
8	8		2,33000	0,04082	4	2,3	2,36	2,29	2,37	
9	9		2,32600	0,02881	5	2,34	2,3	2,29	2,35	2,35
10	10	2 X _r !	2,17823	0,02004	4	2,1719	2,1719	2,1617	2,2074	
11	11		2,31600	0,03507	5	2,31	2,26	2,32	2,34	2,35
12	12		2,29513	0,04929	4	2,3467	2,3231	2,2738	2,2369	
13	15		2,29516	0,008132	5	2,2936	2,3056	2,2999	2,284	2,2927
14	16		2,27700	0,008705	5	2,274	2,2725	2,2768	2,2919	2,2698
15	17		2,33820	0,01093	4	2,3473	2,3476	2,3261	2,3318	
16	18		2,29500	0,01732	4	2,31	2,3	2,27	2,3	
17	19	4 S _r ?	2,29955	0,05757	4	2,3642	2,2242	2,3086	2,3012	
18	20		2,32275	0,01866	4	2,3451	2,3042	2,3307	2,311	
19	21		2,31168	0,001750	4	2,3122	2,313	2,3091	2,3124	
20	22		2,34282	0,03890	5	2,3737	2,281	2,3784	2,3415	2,3395
21	23		2,31692	0,02085	5	2,3226	2,2896	2,3109	2,3472	2,3143
22	25		2,31003	0,009383	4	2,3146	2,2984	2,32	2,3071	
23	26		2,32893	0,01640	4	2,3271	2,3453	2,307	2,3363	
24	27		2,31190	0,02914	4	2,317	2,3321	2,2693	2,3292	
25	28	3 X _r !	2,21410	0,01601	4	2,2089	2,1991	2,2367	2,2117	
26	29		2,35255	0,02498	4	2,3742	2,3293	2,3741	2,3326	
27	31		2,32453	0,004517	4	2,3205	2,3214	2,3303	2,3259	

Gesamtmittelwert $X = 2,31554$
 Wiederholstreuung $S_r = 0,02550$ (1,101 %)
 Zwischenlaborstreuung $S_b = 0,01624$ (0,7014 %)
 Vergleichstreuung $S_R = 0,03023$ (1,306 %)

Tabelle D-3
Numerische Auswertung für Probe B3 (Bohrkern, individuelle Trocknung)

i	Labor	Aus- reißer	X_i [g/cm ³]	S_i [g/cm ³]	k_i	$X_{ij\dots}$ [g/cm ³]				
1	2	1 S _i !	2,21200	0,01643	5	2,2	2,23	2,19	2,22	2,22
2	3		0							
3	4		2,21458	0,01380	4	2,2258	2,1948	2,2218	2,2159	
4	5		2,28575	0,1322	4	2,3593	2,2521	2,1157	2,4159	
5	6		2,20238	0,009689	4	2,2098	2,21	2,1896	2,2001	
6	7		2,16190	0,02097	4	2,174	2,1576	2,1343	2,1817	
7	8		2,18500	0,04655	4	2,23	2,19	2,2	2,12	
8	9		2,22200	0,02280	5	2,25	2,21	2,23	2,19	2,23
9	10		2,18613	0,01627	4	2,1795	2,1998	2,199	2,1662	
10	11		2,22600	0,01342	5	2,22	2,21	2,22	2,24	2,24
11	12	2,18363	0,02779	4	2,2037	2,1738	2,2082	2,1488		
12	14	2,21835	0,01192	4	2,2087	2,2346	2,2199	2,2102		
13	15	2,17768	0,02268	5	2,1447	2,1831	2,1655	2,1986	2,1965	
14	16	2,20395	0,05769	4	2,1953	2,1257	2,2496	2,2452		
15	18	2,20750	0,005000	4	2,21	2,2	2,21	2,21		
16	19	2,20250	0,05621	4	2,246	2,1399	2,2538	2,1703		
17	20	2,19598	0,01271	4	2,1797	2,1925	2,2033	2,2084		
18	21	2,22958	0,02253	4	2,2426	2,206	2,2156	2,2541		
19	22	2,20600	0,01517	5	2,22	2,19	2,22	2,21	2,19	
20	23	2,21182	0,01725	5	2,1948	2,2044	2,2392	2,2036	2,2171	
21	24	2,21250	0,02986	4	2,17	2,24	2,22	2,22		
22	25	2,20148	0,01902	4	2,1747	2,216	2,214	2,2012		
23	26	2,18590	0,02587	4	2,1873	2,1668	2,1675	2,222		
24	27	2,19058	0,04805	4	2,1591	2,2235	2,1406	2,2391		
25	28	2,18352	0,01805	5	2,1832	2,2131	2,1646	2,1754	2,1813	
26	29	3 X _i !	2,27777	0,05057	3	2,3183	2,2939	2,2211		
27	30	2 S _i !	2,21750	0,08539	4	2,26	2,09	2,27	2,25	
28	31		2,21193	0,01475	4	2,2073	2,1932	2,2216	2,2256	

Gesamtmittelwert	$\bar{X} = 2,20165$
Wiederholstreuung	$S_r = 0,02673 (1,214 \%)$
Zwischenlaborstreuung	$S_b = 0,01081 (0,4910 \%)$
Vergleichstreuung	$S_R = 0,02883 (1,310 \%)$

Tabelle D-4
Numerische Auswertung für Probe G1 (Granulat, 105 °C-Trocknung)

i	Labor	Aus- reißer	X_i [g/cm ³]	S_i [g/cm ³]	k_i	$X_{ij\dots n}$ [g/cm ³]				
1	2		2,26800	0,01483	5	2,25	2,29	2,27	2,27	2,26
2	3				0					
3	4	4 S _i	2,26230	0,07359	4	2,1586	2,2749	2,3322	2,2835	
4	6		2,27580	0,02015	4	2,2576	2,2974	2,2597	2,2885	
5	7		2,24550	0,02288	4	2,264	2,2433	2,214	2,2607	
6	8		2,27000	0,01826	4	2,28	2,25	2,26	2,29	
7	9		2,27167	0,01602	6	2,26	2,27	2,25	2,29	2,29
						2,27				
8	11		2,29800	0,01643	5	2,29	2,32	2,31	2,28	2,29
9	12		2,25030	0,01857	4	2,2579	2,245	2,2709	2,2274	
10	13		2,31000	0,01633	4	2,31	2,29	2,31	2,33	
11	14		2,23540	0,02840	4	2,2233	2,2769	2,213	2,2284	
12	15		2,25538	0,002995	4	2,2526	2,2531	2,2587	2,2571	
13	16		2,27383	0,02169	4	2,2564	2,2876	2,297	2,2543	
14	17		2,27058	0,02096	4	2,255	2,2622	2,2636	2,3015	
15	18		2,28500	0,005774	4	2,28	2,29	2,28	2,29	
16	19		2,20768	0,02137	4	2,1911	2,1986	2,239	2,202	
17	20		2,30628	0,01770	4	2,3324	2,2946	2,2962	2,3019	
18	21		2,22308	0,03355	4	2,1838	2,2658	2,2225	2,2202	
19	22	1 S _i	2,16012	0,1797	5	2,2308	1,84	2,2612	2,2182	2,2504
20	23		2,26406	0,01321	5	2,2519	2,2743	2,2603	2,2525	2,2813
21	25	2 S _i	2,17190	0,1160	4	2,2501	2,2323	2,0001	2,2051	
22	26		2,23868	0,005820	4	2,2467	2,2362	2,2387	2,2331	
23	27		2,24303	0,01930	4	2,2696	2,2244	2,2431	2,235	
24	28	3 S _i	2,27268	0,1091	4	2,2396	2,4344	2,218	2,1987	
25	29		2,29565	0,02077	4	2,2748	2,3185	2,3076	2,2817	
26	31		2,26493	0,03651	4	2,2266	2,312	2,2723	2,2488	
27	32				0					

Gesamtmittelwert $X = 2,26500$
 Wiederholstreuung $S_r = 0,01994 (0,8804 \%)$
 Zwischenlaborstreuung $S_b = 0,02435 (1,075 \%)$
 Vergleichstreuung $S_R = 0,03147 (1,390 \%)$

Tabelle D-5
Numerische Auswertung für Probe G2 (Granulat, Vakuumtrocknung)

i	Labor	Aus- reißer	X_i [g/cm ³]	S_i [g/cm ³]	k_i	$X_{ij\dots}$ [g/cm ³]				
1	1	1 S _i !	2,66830	0,5515	3	2,3074	2,3944	3,3031		
2	2		2,35250	0,01708	4	2,33	2,36	2,35	2,37	
3	3				0					
4	4		2,35690	0,01599	4	2,3445	2,3763	2,3637	2,3431	
5	5		2,21973	0,02500	4	2,2346	2,2026	2,2469	2,1948	
6	6		2,30715	0,03293	4	2,3516	2,2909	2,2755	2,3106	
7	7		2,22315	0,02664	4	2,2264	2,185	2,2354	2,2458	
8	8		2,34000	0,01414	4	2,35	2,35	2,34	2,32	
9	9		2,33167	0,007528	6	2,33	2,33	2,32	2,34	2,33
					2,34					
10	10		2,22375	0,03685	4	2,1879	2,1972	2,2467	2,2632	
11	11		2,31000	0,008165	4	2,31	2,32	2,31	2,3	
12	12		2,29880	0,02619	4	2,2985	2,3359	2,2817	2,2791	
13	14		2,31950	0,01357	4	2,3036	2,3356	2,3239	2,3149	
14	15		2,31293	0,008443	4	2,3065	2,3196	2,3048	2,3208	
15	16	2 S _i !	2,51748	0,4192	4	2,3088	2,2933	3,146	2,3218	
16	17		2,32383	0,01340	4	2,3128	2,3142	2,3267	2,3416	
17	18		2,31000	0,01633	4	2,33	2,31	2,31	2,29	
18	19		2,30090	0,01994	4	2,308	2,3137	2,3107	2,2712	
19	20	3 S _i !	2,38308	0,05477	4	2,3422	2,3746	2,4627	2,3528	
20	21		2,31820	0,01942	4	2,2979	2,3215	2,3435	2,3099	
21	22		2,34963	0,01618	5	2,3412	2,3252	2,3606	2,35743	2,3637
22	23		2,33562	0,007559	5	2,3346	2,3415	2,3449	2,3267	2,3304
23	25		2,29750	0,01149	4	2,2849	2,3123	2,2936	2,2992	
24	26		2,30118	0,01984	4	2,3135	2,3186	2,2744	2,2982	
25	27		2,31205	0,01877	4	2,3198	2,3315	2,3096	2,2873	
26	28		2,27620	0,01593	5	2,2833	2,2867	2,2489	2,2866	2,2755
27	29	2,36135	0,02549	4	2,3337	2,346	2,3864	2,3793		
28	31	2,32678	0,02369	4	2,3204	2,3602	2,3043	2,3222		

Gesamtmittelwert $X = 2,30952$
Wiederholstreuung $S_i = 0,01944$ (0,8417 %)
Zwischenlaborstreuung $S_b = 0,03777$ (1,636 %)
Vergleichstreuung $S_R = 0,04248$ (1,839 %)

Tabelle D-6

Numerische Auswertung für Probe G3 (Granulat, individuelle Trocknung)

i	Labor	Aus- reißer	X_i [g/cm ³]	S_i [g/cm ³]	k_i	X_{ij} [g/cm ³]				
1	2	1 S _i !	2,30750	0,01258	4	2,29	2,31	2,32	2,31	
2	3		0							
3	4		2,26743	0,01296	4	2,2656	2,2651	2,2851	2,2539	
4	5		2,25693	0,08668	4	2,3139	2,2713	2,3122	2,1303	
5	6		2,26903	0,01422	4	2,2696	2,2889	2,2577	2,2599	
6	7		2,22003	0,04740	4	2,2478	2,2452	2,1492	2,2379	
7	8		2,27500	0,01000	4	2,29	2,27	2,27	2,27	
8	9		2,28333	0,01211	6	2,29	2,29	2,28	2,27	2,27
						2,3				
9	10		2,19288	0,04810	4	2,2257	2,2369	2,1324	2,1765	
10	11	2,27500	0,01291	4	2,26	2,29	2,28	2,27		
11	12	2,23813	0,006887	4	2,2326	2,248	2,2375	2,2344		
12	14	2,25733	0,01823	4	2,2742	2,254	2,2331	2,268		
13	15	2,23522	0,03564	5	2,2145	2,1899	2,2757	2,2658	2,2302	
14	16	2,23360	0,03602	4	2,2348	2,1837	2,2476	2,2683		
15	18	2,29250	0,009574	4	2,3	2,28	2,29	2,3		
16	19	2 S _i ?	2,22508	0,05654	4	2,2995	2,1734	2,2374	2,19	
17	20		2,28833	0,03387	4	2,2464	2,325	2,2782	2,3037	
18	21		2,24083	0,03716	4	2,2618	2,2825	2,2108	2,2082	
19	22		2,29600	0,01342	5	2,31	2,28	2,31	2,29	2,29
20	23		2,23982	0,01249	5	2,2436	2,2237	2,2388	2,2579	2,2351
21	24		2,29000	0,01826	4	2,31	2,3	2,28	2,27	
22	25		2,25953	0,01494	4	2,2699	2,2491	2,2445	2,2746	
23	26		2,26858	0,01659	4	2,2882	2,2482	2,2725	2,2654	
24	27		2,26393	0,01029	4	2,2547	2,2773	2,2571	2,2666	
25	28		2,21763	0,01103	4	2,2276	2,2234	2,2171	2,2024	
26	29	2,29217	0,02554	3	2,3201	2,2864	2,27			
27	30	2,32000	0,008165	4	2,33	2,32	2,32	2,31		
28	31	2,24723	0,01389	4	2,2614	2,2286	2,2462	2,2527		

Gesamtmittelwert

$$\bar{X} = 2,26139$$

Wiederholstreuung

$$S_i = 0,02493 (1,102 \%)$$

Zwischenlaborstreuung

$$S_b = 0,02823 (1,248 \%)$$

Vergleichstreuung

$$S_R = 0,03766 (1,665 \%)$$

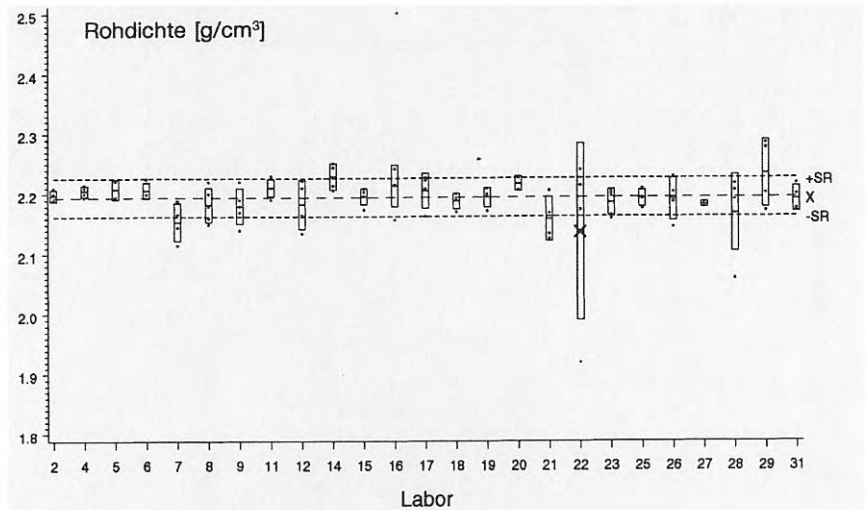


Abb. D-1
Grafik für Probe B1 (Bohrkern, 105 °C-Trocknung)

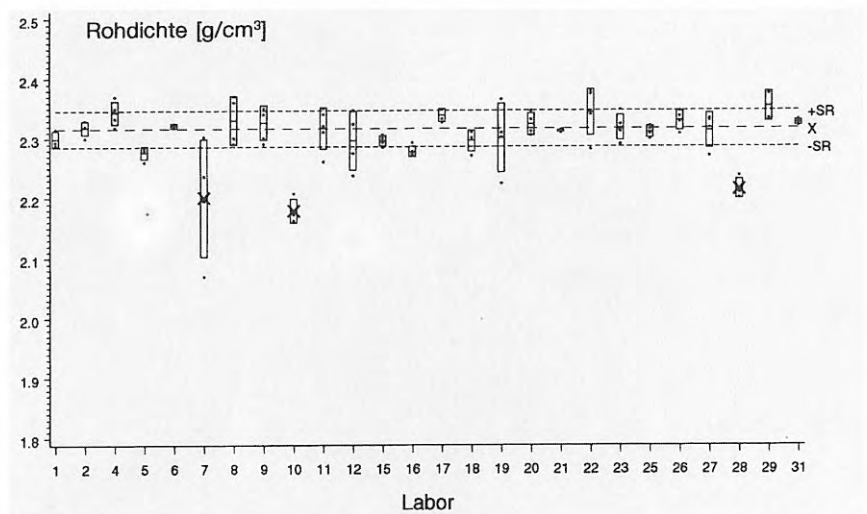


Abb. D-2
Grafik für Probe B2 (Bohrkern, Vakuumtrocknung)

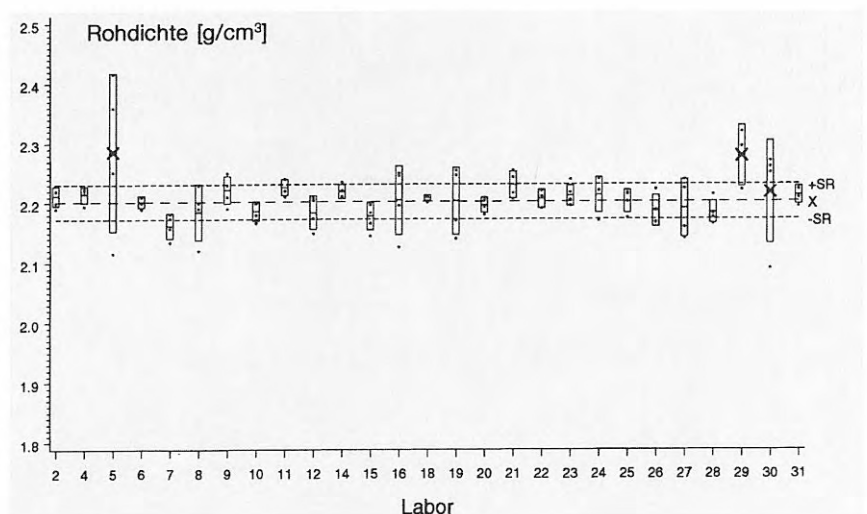


Abb. D-3
Grafik für Probe B3 (Bohrkern, individuelle Trocknung)

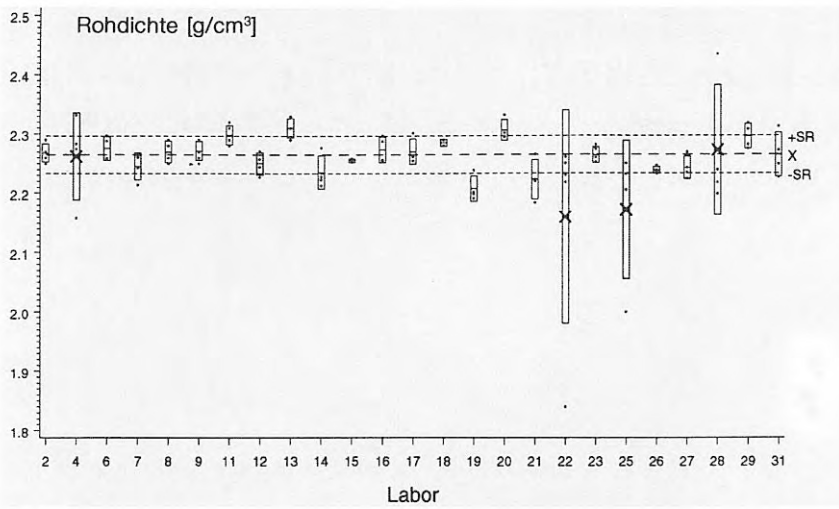


Abb. D-4
Grafik für Probe G1 (Granulat, 105 °C-Trocknung)

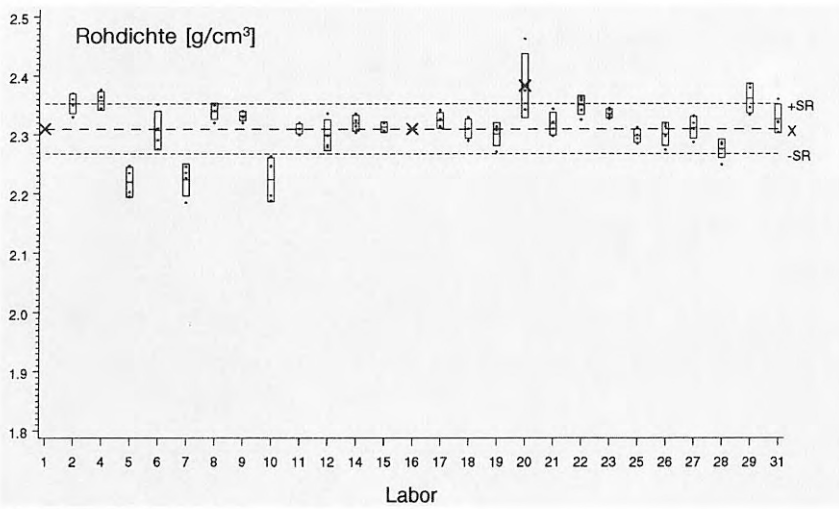


Abb. D-5
Grafik für Probe G2 (Granulat, Vakuumtrocknung)

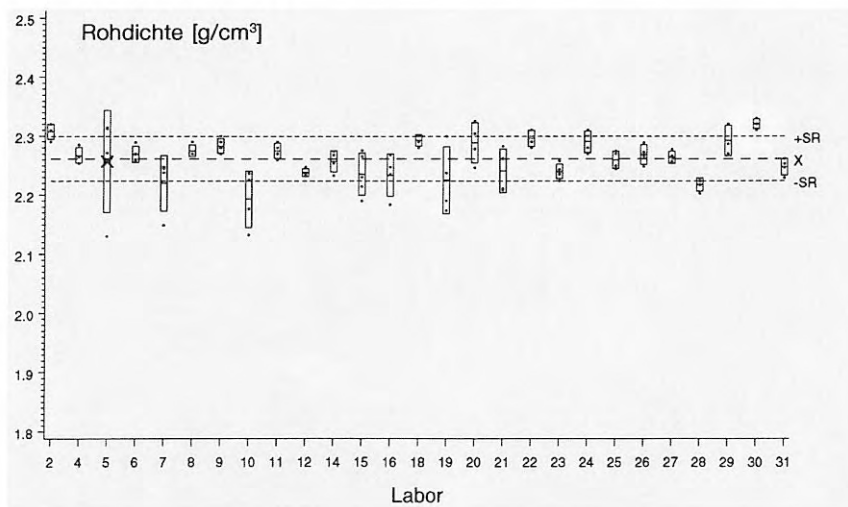


Abb. D-6
Grafik für Probe G3 (Granulat, individuelle Trocknung)

Anhang E

Statistische Auswertung nach ISO 5725 für das Gesamtporenvolumen für Messproben mit unterschiedlichen Einwaagen

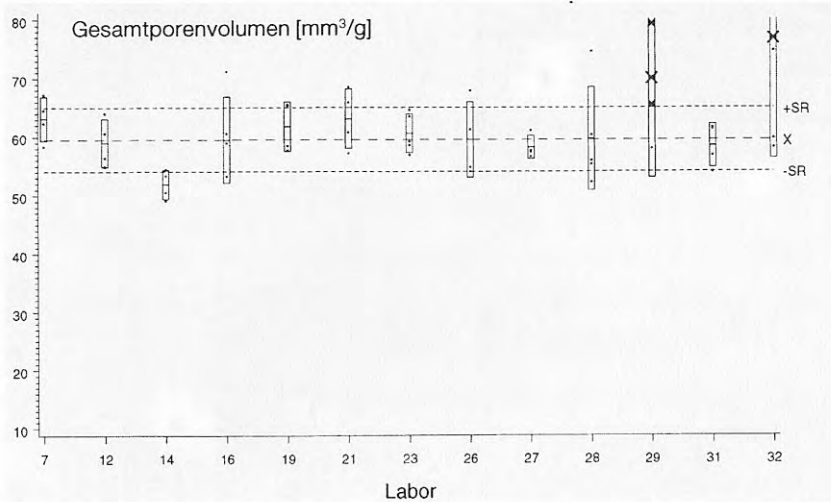


Abb. E-1
 Grafik für Probe B1 mit Einwaagen $m_{\text{Messprobe}} \leq 5 \text{ g}$

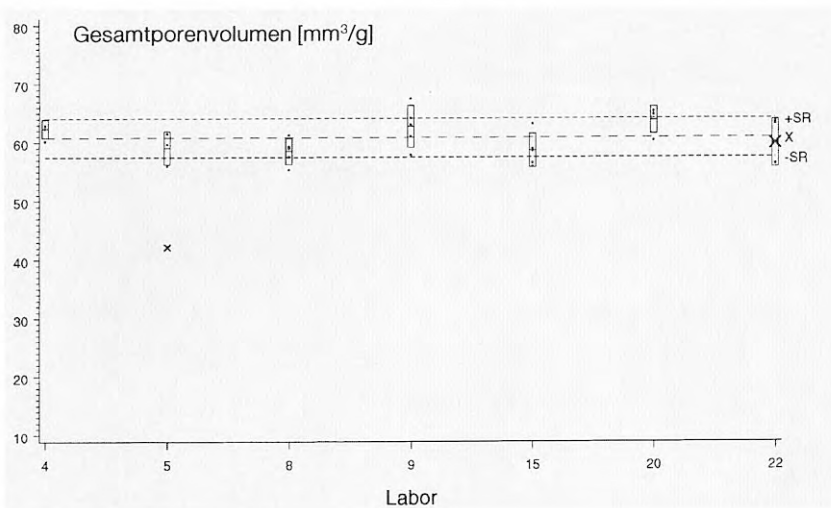


Abb. E-2
 Grafik für Probe B1 mit Einwaagen $5 \text{ g} < m_{\text{Messprobe}} < 10 \text{ g}$

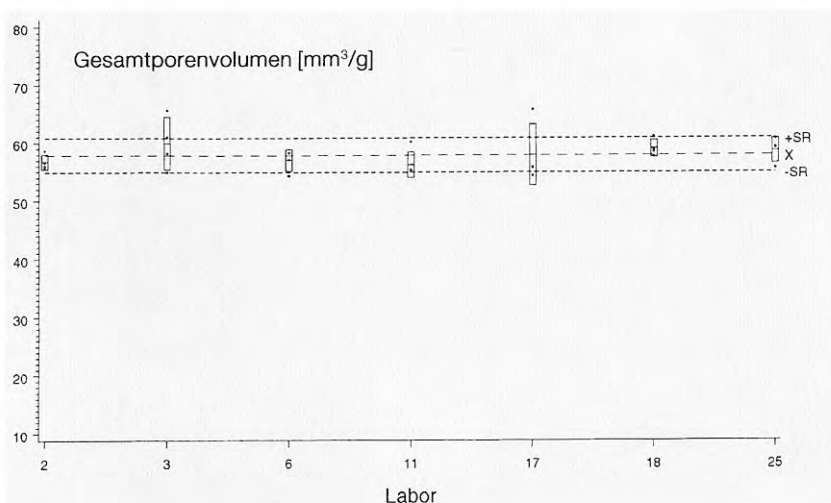


Abb. E-3
 Grafik für Probe B1 mit Einwaagen $m_{\text{Messprobe}} \geq 10 \text{ g}$

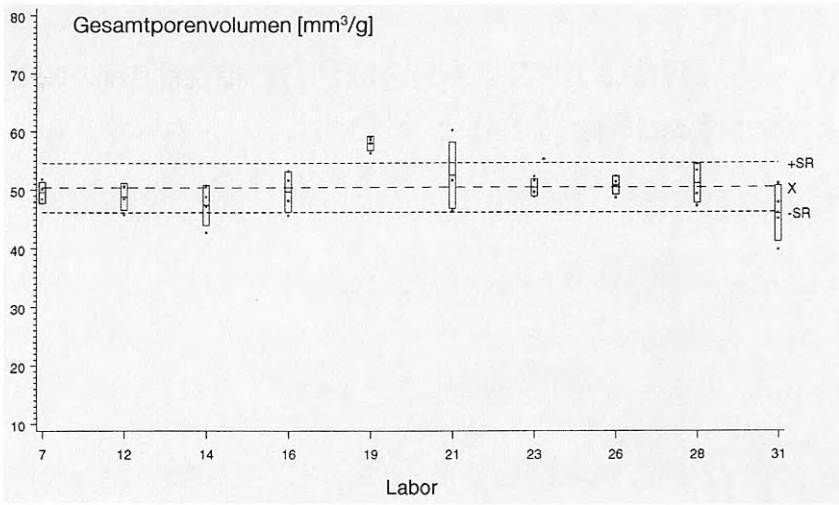


Abb. E-4
Grafik für Probe G1 mit Einwaagen $m_{\text{Messprobe}} \leq 5 \text{ g}$

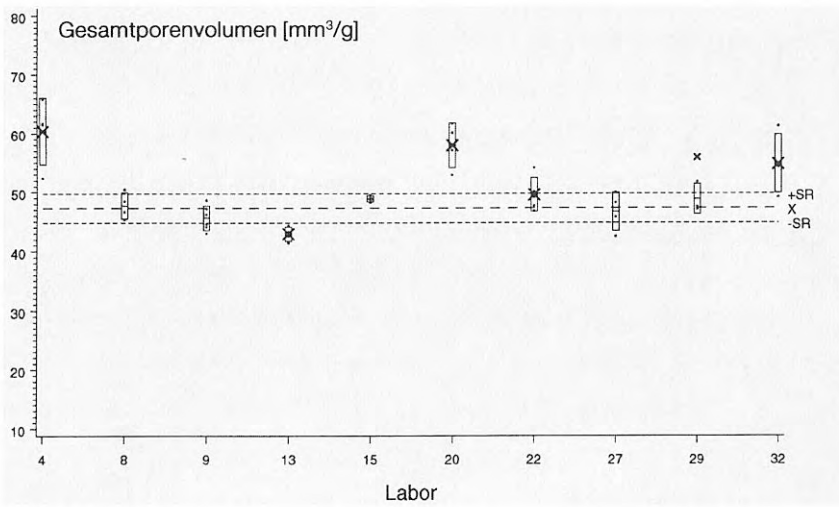


Abb. E-5
Grafik für Probe G1 mit Einwaagen $5 \text{ g} < m_{\text{Messprobe}} < 10 \text{ g}$

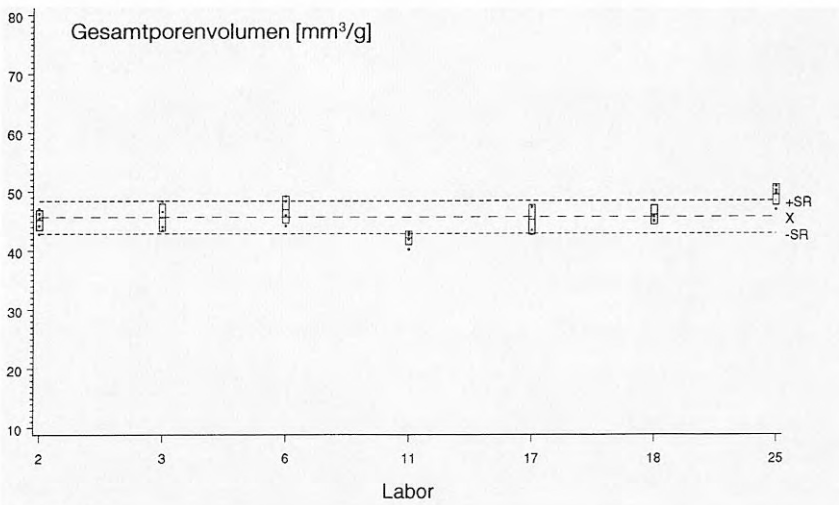


Abb. E-6
Grafik für Probe G1 mit Einwaagen $m_{\text{Messprobe}} \geq 10 \text{ g}$

Anhang F

Statistische Auswertung nach ISO 5725 für den Median für Messproben mit unterschiedlichen Einwaagen

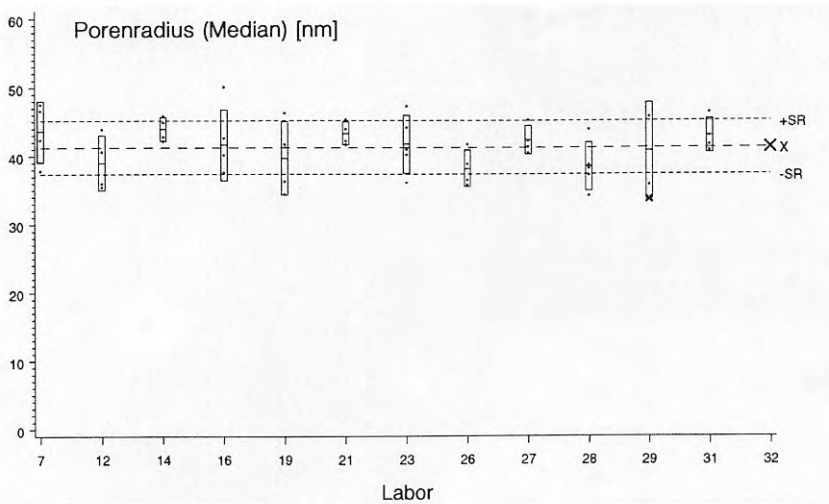


Abb. F-1
 Grafik für Probe B1 mit Einwaagen $m_{\text{Messprobe}} \leq 5 \text{ g}$

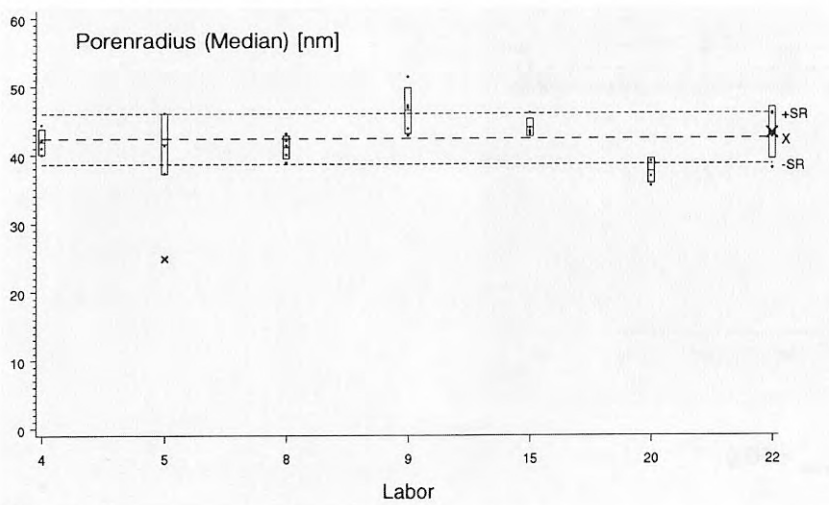


Abb. F-2
 Grafik für Probe B1 mit Einwaagen $5 \text{ g} < m_{\text{Messprobe}} < 10 \text{ g}$

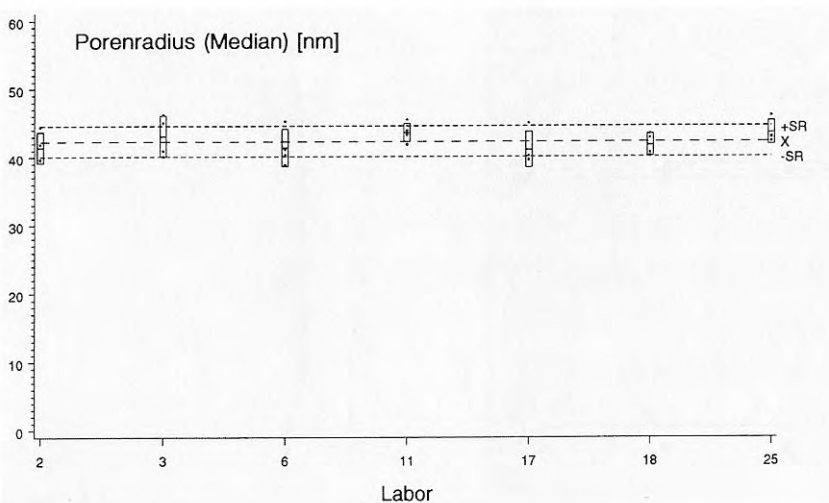


Abb. F-3
 Grafik für Probe B1 mit Einwaagen $m_{\text{Messprobe}} \geq 10 \text{ g}$

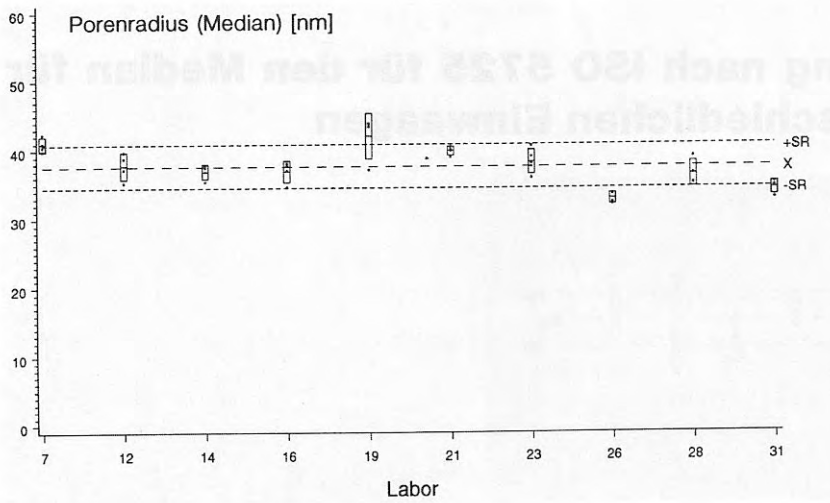


Abb. F-4
Grafik für Probe G1 mit Einwaagen $m_{\text{Messprobe}} \leq 5 \text{ g}$

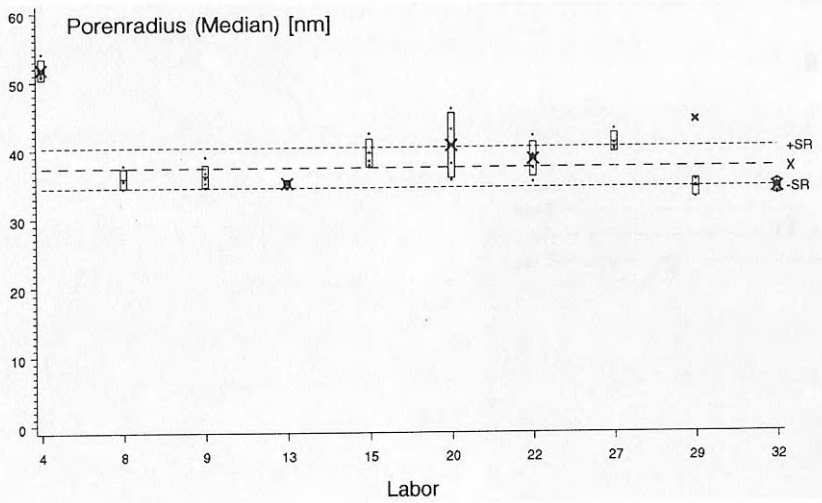


Abb. F-5
Grafik für Probe G1 mit Einwaagen $5 \text{ g} < m_{\text{Messprobe}} < 10 \text{ g}$

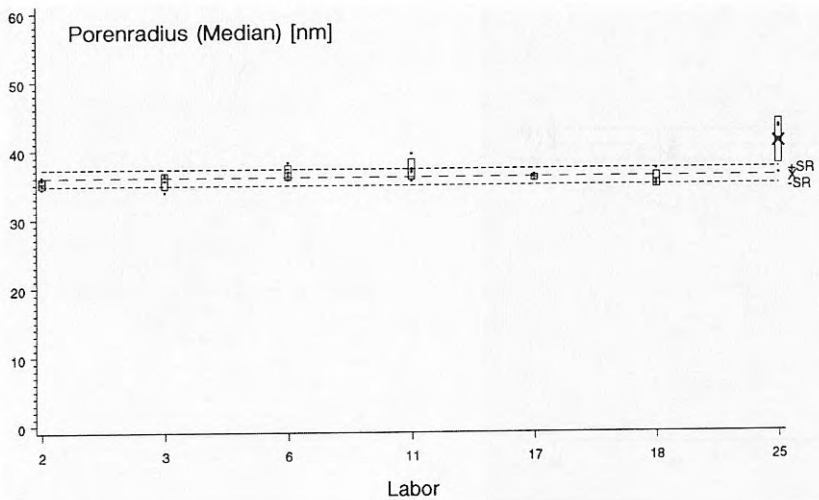


Abb. F-6
Grafik für Probe G1 mit Einwaagen $m_{\text{Messprobe}} \geq 10 \text{ g}$

Die Entwicklung der BAM in Daten und Stichworten

- 1870** Das Preußische Ministerium für Handel, Gewerbe und öffentliche Arbeiten veranlasst die Errichtung einer Mechanisch-technischen Versuchsanstalt mit der Aufgabe, Versuche im allgemeinen wissenschaftlichen und öffentlichen Interesse sowie Festigkeitsprüfungen durchzuführen.
- 1904** Das Königliche Materialprüfungsamt wird durch Vereinigung der Königlichen mechanisch-technischen Versuchsanstalt mit der Königlichen Prüfungsstation für Baumaterialien (gegr. 1875) und der Königlichen chemisch-technischen Versuchsanstalt (gegr. 1877) in Berlin-Dahlem errichtet.
- 1919** Das neu benannte Staatliche Materialprüfungsamt (MPA) ressortiert beim Preußischen Ministerium für Wissenschaft, Kunst und Volksbildung; ab 1936 wird die Reichs-Röntgenstelle in das MPA einbezogen.
- 1920** Die Chemisch-Technische Reichsanstalt (CTR) wird beim Reichsministerium des Innern errichtet; sie ging hervor aus dem 1889 als Zentralversuchsstelle für Explosivstoffe geschaffenen Militärversuchsanstalt.
- 1945** MPA und CTR werden unter Betreuung durch den Magistrat von Berlin zusammengefasst.
- 1954** MPA/CTR werden als Bundesanstalt für mechanische und chemische Materialprüfung (BAM) – ab 1956 Bundesanstalt für Materialprüfung – von der Bundesrepublik Deutschland übernommen. Die BAM wird zusätzlich mit der Wahrnehmung amtlicher Materialprüfungsaufgaben für das Land Berlin beauftragt.
- 1969** Die BAM wird durch das Gesetz über explosionsgefährliche Stoffe (Sprengstoffgesetz) Bundesoberbehörde; bei der Gesetzesnovellierung 1986 wird der Begriff Forschung in den Namen der BAM aufgenommen.
- 1975** Durch das Gesetz über die Beförderung gefährlicher Güter werden der BAM weitere Aufgaben im Bereich der öffentlichen technischen Sicherheit übertragen.
- 1990** Mit der deutschen Vereinigung wird entsprechend einer Empfehlung des Wissenschaftsrates die Funktion der BAM als chemisch-technische Bundesanstalt verstärkt. Dazu wird Personal des aufgelösten Amtes für Standardisierung, Meßwesen und Warenprüfung (ASMW) und der aufgelösten Akademie der Wissenschaften der DDR eingestellt. Die amtlichen Materialprüfungsaufgaben für das Land Berlin werden schrittweise aufgegeben.
- 1995** Die BAM erhält nach umfassender Reorganisation durch Erlass des Bundesministeriums für Wirtschaft ein neues Statut, neue Managementinstrumente und ein zukunftsorientiertes Profil als Bestandteil der technisch-wissenschaftlichen Infrastruktur der Bundesrepublik Deutschland.
- 1998** Die Europäische Explosivstoffrichtlinie von 1993 wird durch Novellierung des Gesetzes über explosionsgefährliche Stoffe in deutsches Recht umgesetzt und die BAM als zuständige Institution benannt. Mit bestätigter Rechtsstellung als Bundesoberbehörde wird die BAM Notified Body im europäischen Konformitätsbewertungssystem.
- 1999** Die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) und die BAM schließen eine Rahmenvereinbarung über die Zusammenarbeit im Bereich der Metrologie in der Analytischen Chemie. Die BAM wird einbezogen in die globale Kooperation der Meterkonvention und das „Arrangement for mutual recognition of national measurement standards and of calibration and measurement certificates issued by national metrology institutes“.

